

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-010669

(43)Date of publication of application : 16.01.1998

[51]Int.Cl.

G03C 1/498

[21]Application number : 08-316985

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

[22]Date of filing : 13.11.1996

(72)Inventor : KATO KAZUNOBU

[30]Priority

Priority number : 08130845 Priority date : 26.04.1996 Priority country : JP

[54) MANUFACTURE OF HEAT-DEVELOPABLE PHOTOSENSITIVE MATERIAL

[57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide the method for manufacturing the heat-developable photosensitive material improved in dimensional stability and enhanced in producibility.

SOLUTION: This heat-developable photosensitive material is manufactured by preparing a thermoplastic resin in an aqueous dispersion and adding an organic silver salt and silver halide to this dispersion liquid and further a contrast-superenhancing agent to form an aqueous coating liquid and coating a support with this liquid and heat drying it. The obtained layer or another layer contains a reducing agent.

[LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 23.08.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3691178

[Date of registration] 24.06.2005

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-10669

(43)公開日 平成10年(1998)1月16日

(51)Int.Cl.⁶

G 0 3 C 1/498

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 3 C 1/498

審査請求 未請求 請求項の数4 FD (全49頁)

(21)出願番号 特願平8-316985

(22)出願日 平成8年(1996)11月13日

(31)優先権主張番号 特願平8-130845

(32)優先日 平8(1996)4月26日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000005201

富士写真フィルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 加藤 和信

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フィルム株式会社内

(74)代理人 弁理士 石井 陽一 (外1名)

(54)【発明の名称】 热現像感光材料の製造方法

(57)【要約】

【課題】 尺寸安定性が改良され、生産性に優れた熱現像感光材料の製造方法を提供する。

【解決手段】 還元剤を含有する層を有し、この層用またはこれとは異なる層用の塗布液として、まず熱可塑性樹脂の水性分散物を調製し、この水性分散物に有機銀塩とハロゲン化銀とを加え、さらに超硬調化剤を加えて水性塗布液を調製し、この水性塗布液を支持体上に塗布後、加熱乾燥して熱現像感光材料を製造する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 還元剤を含有する層を有する熱現像感光材料を製造するに際し、この層用またはこれとは異なる層用の塗布液として、まず熱可塑性樹脂の水性分散物を調製し、この水性分散物に有機銀塩とハロゲン化銀とを加え、さらに超硬調化剤を加えて水性塗布液を調製し、この水性塗布液を支持体上に塗布後、加熱乾燥する熱現像感光材料の製造方法。

【請求項2】 支持体がポリカーボネートで形成されている請求項1の熱現像感光材料の製造方法。

【請求項3】 還元剤が固体分散法による水分散物として前記水性分散物に添加される請求項1または2の熱現像感光材料の製造方法。

【請求項4】 熱可塑性樹脂がポリビニルアルコール、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート、スチレン-βタジエンコポリマー、ポリビニルアセタール類、ポリウレタン類、ポリ酢酸ビニルおよびアクリル樹脂のなかから選ばれた少なくとも1種である請求項1～3のいずれかの熱現像感光材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は熱現像感光材料の製造方法に関し、特に印刷製版用に適している熱現像感光材料の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】熱現像処理法を用いて写真画像を形成する熱現像感光材料は、例えば米国特許第3152904号、同3457075号、およびD. モーガン (Morgan) とB. シェリー (Shely) による「熱によって処理される銀システム (Thermally Processed Silver Systems)」(イメージング・プロセッシング・アンド・マテリアルズ (Imaging Processes and Materials) Neblette 第8版、スタージ (Sturge) 、V. ウォールワース (Walworth) 、A. シエップ (Shepp) 編集、第2頁、1969年に開示されている。

【0003】このような熱現像感光材料は、還元可能な銀源（例えば有機銀塩）、触媒活性量の光触媒（例えばハロゲン化銀）、銀の色調を制御する色調剤および還元剤を通常バインダーマトリックス中に分散した状態で含有している。熱現像感光材料は常温で安定であるが、露光後高温（例えば、80°C以上）に加熱した場合に還元可能な銀源（酸化剤として機能する）と還元剤との間の酸化還元反応に通じて銀を生成する。この酸化還元反応は露光で発生した潜像の触媒作用によって促進される。露光領域中の有機銀塩の反応によって生成した銀は黒色画像を提供し、これは非露光領域と対照をなし、画像の形成がなされる。

【0004】このような熱現像感光材料は、マイクロ用

10

20

30

40

50

感光材料や、レントゲン用等の医療用感光材料に使われてきたが、印刷用感光材料としては一部で使われているのみである。それは、得られる画像のDmaxが低く、階調が軟調なために、印刷用感光材料としては画質が著しく悪いからであった。

【0005】一方、近年レーザーや発行ダイオードの発達により、600～800nmに発振波長を有するスキナーやイメージセッターが広く普及し、これらの出力機に適性を有する、感度、Dmaxが高く、かつ硬調な感光材料の開発が強く望まれていた。また、簡易処理、ドライ化への要求も強くなっている。

【0006】米国特許第5464738号には、ドライシルバーの還元剤としてスルホニルヒドラジドを用いると、硬調な画像が得られることが記載されている。しかしながら、現像温度を136°C～142°Cと極めて高温にしないと現像が起こらない。

【0007】印刷製版用感光材料に必要な最も重要な性能の1つは、寸法安定性である。現像温度が高くなると支持体に用いられているプラスチックフィルムが熱収縮を起こし、寸法が変化してしまう。

【0008】寸法が変化すると、印刷物にした時に、色ずれや白線や黒線などのノイズを生じて好ましくない。通常、現像前後での寸法変化が0.01%以下であることが望まれている。

【0009】このため、熱現像温度を低くする試みがなされているが、この方法でも110°C程度までしか温度を下げられずポリエチレンテレフタレートを支持体に用いる場合には、約0.1%の熱収縮を生じ寸法安定性はまだ不十分である。

【0010】一方では、支持体を高温でも寸法変化の小さい材質にすることも考えられる。このような支持体としては、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリアリレート、ポリエーテルスルホン、ポリエチレンナフタレート、ポリイミドなどがある。透明性に秀れ、かつ、UV領域の光透過性にも秀れる印刷製版用フィルム支持体としてはポリカーボネートが推奨される。しかしながら、ポリカーボネートは有機溶媒、特にアセトンやメチルエチルケトンのようなケトン類の溶媒に易溶であるため、上記のような熱現像感光材料の支持体には用いられるることはなかった。なぜならば、上記の熱現像感光材料は有機銀塩やハロゲン化銀の有機溶媒分散物に、還元剤を有機溶媒に溶解して添加して、これをフィルム支持体上に塗布していたからである。有機溶媒としてはメチルエチルケトンがポピュラーに用いられている。

【0011】また、有機溶媒を用いた感光材料塗布工程は、塗布速度を高速化することや同時多層塗布することが難しいなどの問題があり、生産性が著しく低い問題があった。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明の第1の目的

は、寸法安定性の改良された印刷製版用の熱現像感光材料の製造方法を提供することである。本発明の第2の目的は、水溶媒等で塗布できる生産性の高い印刷製版用の熱現像感光材料の製造方法を提供することである。

【0013】

【課題を解決するための手段】上記目的は、下記(1)～(4)の特定事項によって達成される。

(1) 還元剤を含有する層を有する熱現像感光材料を製造するに際し、この層用またはこれとは異なる層用の塗布液として、まず熱可塑性樹脂の水性分散物を調製し、この水性分散物に有機銀塩とハロゲン化銀とを加え、さらに超硬調化剤を加えて水性塗布液を調製し、この水性塗布液を支持体上に塗布後、加熱乾燥する熱現像感光材料の製造方法。

(2) 支持体がポリカーボネートで形成されている上記(1)の熱現像感光材料の製造方法。

(3) 還元剤が固体分散法による分散物として前記水性分散物に添加される上記(1)または(2)の熱現像感光材料の製造方法。

(4) 热可塑性樹脂がポリビニルアルコール、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート、スチレン-ブタジエンコポリマー、ポリビニルアセタール類、ポリウレタン類、ポリ酢酸ビニルおよびアクリル樹脂のなかから選ばれた少なくとも1種である上記(1)～(3)のいずれかの熱現像感光材料の製造方法。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明の実施の形態について詳細に説明する。本発明では、感光層用の塗布液として、まず熱可塑性樹脂の水性分散物を調製し、この水性分散物に有機銀塩とハロゲン化銀とを加え、さらに超硬調化剤を加えて水性塗布液を調製し、この水性塗布液を支持体上に塗布後、加熱乾燥して熱現像感光材料を得ている。

【0015】上記のような水性分散物を使用して熱現像感光材料を製造することによってポリカーボネートのような温度に対する寸法安定性が良好な材質の支持体を用*



【0024】式中、 R_{01} は脂肪族基または芳香族基を表わし、 R_{02} は水素原子、アルキル基、アリール基、不飽和ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基またはヒドラジノ基を表わし、 G_{01} は $-CO-$ 基、 $-SO_2-$ 基、 $-SO-$ 基、下記の基、

【0025】

【化2】

*いることが可能になり、寸法安定性に優れた熱現像感光材料を得ることができる。

【0016】本発明は、熱現像感光材料に添加する化合物（例えは還元剤やヒドラジン誘導体）を選択して熱現像温度を低くすることによって改良した寸法安定性をさらに向上させるものであり、熱現像温度の低温化と水分散物を用いることによって使用可能になった支持体との相乗効果によって熱現像前後の寸法変化が極めて少なくなり、60～120°C程度の熱現像温度でMD（縦方向）、TD（横方向）のいずれにおいても0.04%以下、さらには0.001～0.01%の変化しか示さない。

【0017】熱現像温度を低温化し、支持体として汎用されているポリエチレンテレフタレート（PET）支持体を用いたとき0.1%程度の変化を示すことを考えれば、2.5～100倍程度の寸法安定性の向上効果が得られる。

【0018】このように寸法安定性が向上する結果画像にノイズが少なくなる。

【0019】また水系の溶媒を用いることができるのと、生産性が向上する。

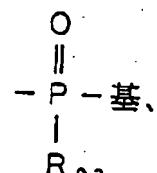
【0020】本発明に用いられる超硬調化剤について説明する。本発明で用いられる超硬調化剤は、単独では現像薬として機能しないが、現像薬としての還元剤と併用することで、超硬調な画像を与えることができる。従って、前述の還元剤の併用とは、全く、概念も作用効果も異なる。

【0021】超硬調化剤としては、ヒドラジン誘導体、もしくは四級窒素原子を含む化合物から選ぶことができる。

【0022】超硬調化剤としてのヒドラジン誘導体は、下記一般式(I)によって表わされる化合物が好ましい。

【0023】

【化1】



【0026】 $-CO-CO-$ 基、チオカルボニル基またはイミノメチレン基を表わし、 A_{01} 、 A_{02} はともに水素

原子、あるいは一方が水素原子で他方が置換もしくは無置換のアルキルスルホニル基または置換もしくは無置換のアリールスルホニル基または置換もしくは無置換のアシル基を表わす。R₀₃ はR₀₂ に定義した基と同じ範囲内より選ばれ、R₀₂ と異なってもよい。

【0027】式(I)において、R₀₁ で表わされる脂肪族基は好ましくは炭素数1～30のものであって、特に炭素数1～20の直鎖、分岐または環状のアルキル基である。ここで分岐アルキル基はその中に1つまたはそれ以上のヘテロ原子を含んだ飽和のヘテロ環を形成するように環化されていてもよい。また、このアルキル基は置換基を有していてもよい。

【0028】式(I)において、R₀₁ で表わされる芳香族基は単環または2環のアリール基または不飽和ヘテロ環基である。ここで、不飽和ヘテロ環基は単環または2環のアリール基と縮環してヘテロアリール基を形成してもよい。例えばベンゼン環、ナフタレン環、ピリジン環、ピリミジン環、イミダゾール環、ピラゾール環、キノリン環、イソキノリン環、ベンズイミダゾール環、チアゾール環、ベンズチアゾール環等から誘導される一価の基があるが、なかでもベンゼン環を含むものが好ましい。

【0029】R₀₁ として特に好ましいものはアリール基である。

【0030】R₀₁ の脂肪族基または芳香族基は置換されていてもよく、代表的な置換基としては例えばアルキル基(アラルキル基を含む)、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、複素環を含む基、ピリジニウム基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アシルオキシ基、アルキルまたはアリールスルホニルオキシ基、アミノ基、カルボンアミド基、スルホンアミド基、ウレイド基、チオウレイド基、セミカルバジド基、チオセミカルバジド基、ウレタン基、ヒドラジド構造を持つ基、4級アンモニウム構造を持つ基、アルキルまたはアリールチオ基、アルキルまたはアリールスルホニル基、アルキルまたはアリールスルフィニル基、カルボキシル基、スルホ基、アシル基、アルコキシまたはアリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、ハログン原子、シアノ基、ニトロ基、ニトロシル基、リン酸アミド基、ジアシルアミノ基、イミド基、アシルウレア構造を持つ基、セレン原子またはテルル原子を含む基、3級スルホニウム構造または4級スルホニウム構造を持つ基などが挙げられ、好ましい置換基としては直鎖、分岐または環状のアルキル基(好ましくは炭素数1～20のもの)、アラルキル基(好ましくはアルキル部分の炭素数が1～3の単環または2環のもの)、アルコキシ基(好ましくは炭素数1～20のもの)、置換アミノ基(好ましくは炭素数1～20のアルキル基で置換されたアミノ基)、アシルアミノ基(好ましくは炭素数2～30を持つもの)、スルホンアミド基(好ましくは炭素数

1～30を持つもの)、ウレイド基(好ましくは炭素数1～30を持つもの)、リン酸アミド基(好ましくは炭素数1～30のもの)などである。

【0031】式(I)において、R₀₂ で表わされるアルキル基としては、好ましくは炭素数1～4のアルキル基であり、アリール基としては単環または2環のアリール基が好ましく、例えばベンゼン環を含むものである。

【0032】不飽和ヘテロ環基としては少なくとも1つの窒素、酸素、および硫黄原子を含む5～6員環の化合物で、例えばイミダゾリル基、ピラゾリル基、トリアゾリル基、テトラゾリル基、ピリジル基、ピリジニウム基、キノリニウム基、キノリニル基などがある。ピリジル基またはピリジニウム基が特に好ましい。

【0033】アルコキシ基としては炭素数1～8のアルコキシ基のものが好ましく、アリールオキシ基としては単環のものが好ましく、アミノ基としては無置換アミノ基、および炭素数1～10のアルキルアミノ基、アリールアミノ基が好ましい。

【0034】R₀₂ は置換されていてもよく、好ましい置換基としてはR₀₁ の置換基として例示したものがあてはまる。

【0035】R₀₂ で表わされる基のうち好ましいものは、G₀₁ が-CO-基の場合には、水素原子、アルキル基(例えば、メチル基、トリフルオロメチル基、3-ヒドロキシプロピル基、3-メタンスルホンアミドプロピル基、フェニルスルホニルメチル基など)、アラルキル基(例えば、o-ヒドロキシベンジル基など)、アリール基(例えば、フェニル基、3-, 5-ジクロロフェニル基、o-メタンスルホンアミドフェニル基、4-メタンスルホニルフェニル基、2-ヒドロキシメチルフェニル基など)、-C₂F₄COOM (M:水素原子、アルカリ金属原子)などである。

【0036】また、G₀₁ が-SO₂-基の場合には、R₀₂ はアルキル基(例えば、メチル基など)、アラルキル基(例えば、o-ヒドロキシベンジル基など)、アリール基(例えば、フェニル基など)または置換アミノ基(例えば、ジメチルアミノ基など)などが好ましい。

【0037】G₀₁ が-COCO-基の場合にはアルコキシ基、アリーロキシ基、アミノ基が好ましい。

【0038】式(I)のG₀₁ としては-CO-基、-COCO-基が好ましく、-CO-基が最も好ましい。

【0039】また、R₀₂ はG₀₁ - R₀₂ の部分を残余分子から分裂させ、-G₀₁ - R₀₂ 部分の原子を含む環式構造を生成させる環化反応を生起するようなものであってもよく、その例としては、例えば特開昭63-29751号などに記載のものが挙げられる。

【0040】R₀₁ またはR₀₂ に少なくとも1つのニトロ基またはニトロシル基を持つヒドラジン誘導体が好ましい。特にR₀₁ に少なくとも1つのニトロ基またはニトロシル基を有するものが好ましい。

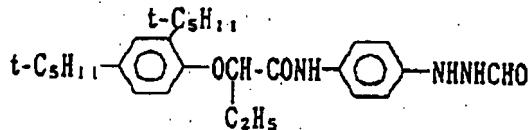
【0041】 A_{01} , A_{02} は水素原子、炭素数20以下のアルキルまたはアリールスルホニル基（好ましくはフェニルスルホニル基またはハメットの置換基定数の和が-0.5以上となるように置換されたフェニルスルホニル基）、炭素数20以下のアシル基（好ましくはベンゾイル基またはハメットの置換基定数の和が-0.5以上となるように置換されたベンゾイル基、あるいは直鎖または分岐状または環状の無置換および置換脂肪族アシル基（置換基としては、例えばハロゲン原子、エーテル基、スルホンアミド基、カルボンアミド基、水酸基、カルボキシ基、スルホン酸基が挙げられる））である。

【0042】 A_{01} , A_{02} としては水素原子が最も好ましい。

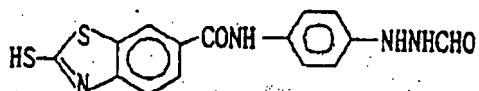
【0043】式(I)の R_{01} 、 R_{02} の置換基はさらに置換されていてもよく、好ましい例としては R_{01} の置換基として例示したものが挙げられる。さらにその置換基、その置換基の置換基、置換基の置換基の置換基・・・、というように多重に置換されていてもよく、好ましい例はやはり R_{01} の置換基として例示したものがあつてまる。

【0044】式(I)の R_{01} または R_{02} はその中にカプラー等の不動性写真用添加剤において常用されているバラスト基またはポリマーが組み込まれているものでもよい。バラスト基は8以上の炭素数を有する、写真性に対*

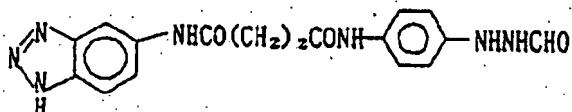
I - 1



I - 2



I - 3



【0048】

50 【化4】

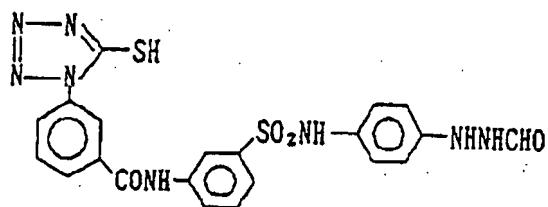
*して比較的不活性な基であり、例えばアルキル基、アラルキル基、アルコキシ基、フェニル基、アルキルフェニル基、フェノキシ基、アルキルフェノキシ基などの中から選ぶことができる。またポリマーとしては、例えば特開平1-100530号に記載のものが挙げられる。

【0045】式(I)の R_{01} または R_{02} はその中にハロゲン化銀粒子表面に対する吸着を強める基が組み込まれているものでもよい。このような吸着基としては、アルキルチオ基、アリールチオ基、チオ尿素基、複素環チオアミド基、メルカプト複素環基、トリアゾール基などの米国特許第4,385,108号、同4,459,347号、特開昭59-195233号、同59-200231号、同59-201045号、同59-201046号、同59-201047号、同59-201048号、同59-201049号、特開昭61-170733号、同61-270744号、同62-948号、同63-234244号、同63-234245号、同63-234246号に記載された基が挙げられる。

【0046】式(I)で表わされる化合物の具体例を以下に示す。ただし、本発明は以下の化合物に限定されるものではない。

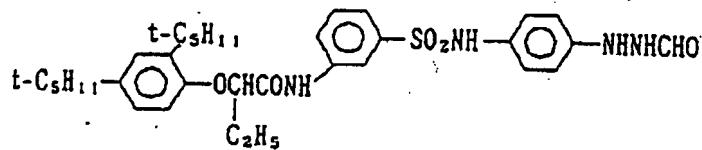
【0047】

【化3】

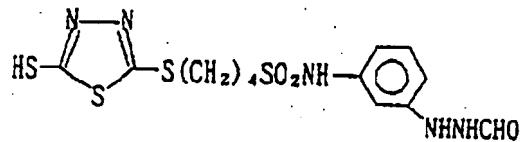
I - 4⁹

10

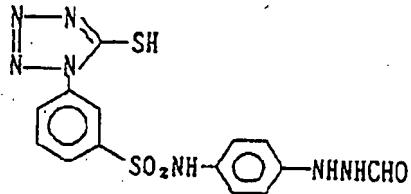
I - 5



I - 6

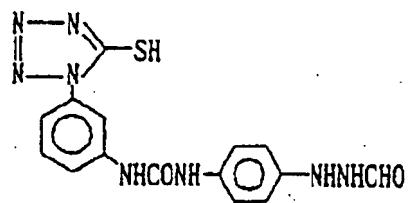


I - 7



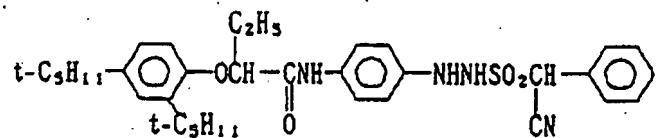
【0049】

【化5】

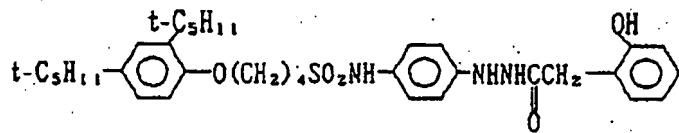
I - 8¹¹

12

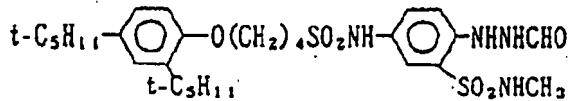
I - 9



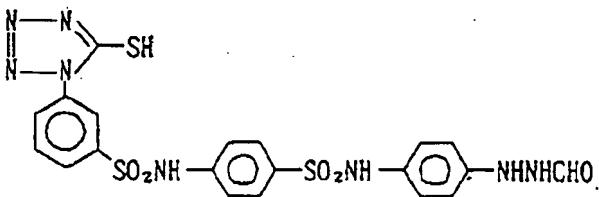
I - 10



I - 11



I - 12

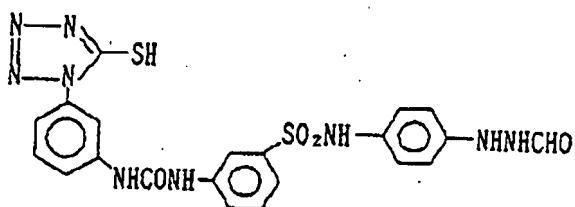


【0050】

【化6】

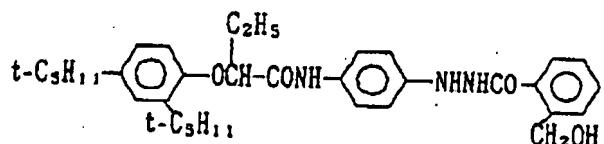
13

I - 13

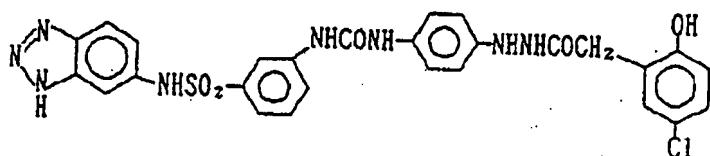


14

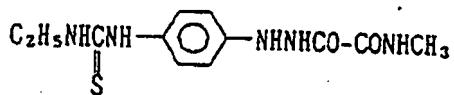
I - 14



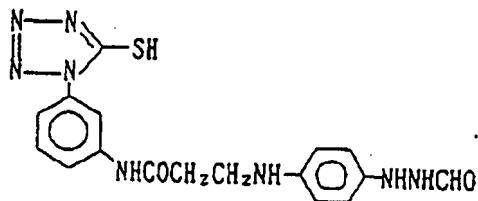
I - 15



I - 16



I - 17

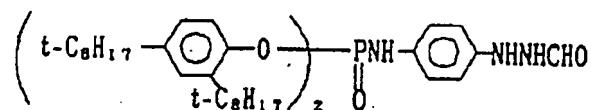


【0051】

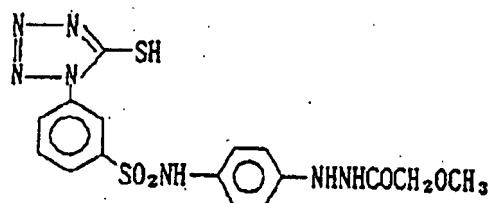
【化7】

I-18¹⁵

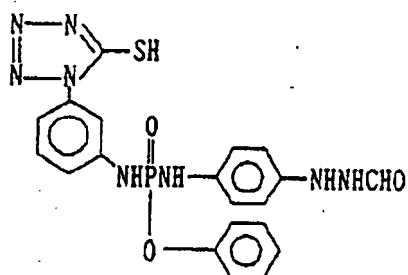
16



I-19



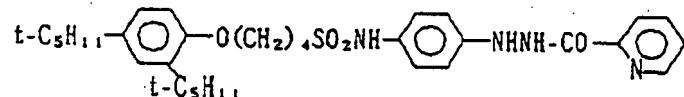
I-20



I-21

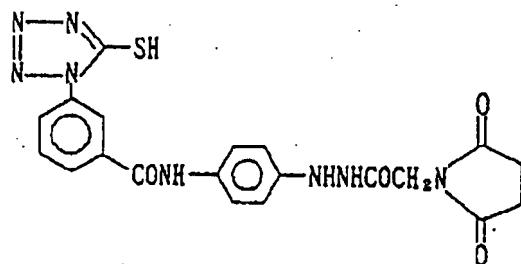


I-22



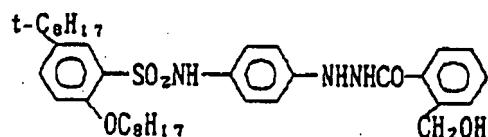
【0052】

【化8】

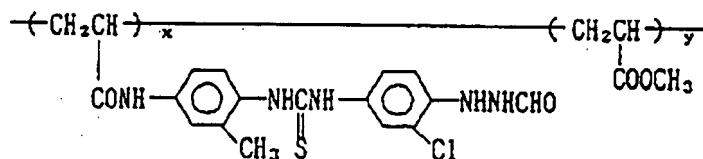
I - 23¹⁷

18

I - 24



I - 25

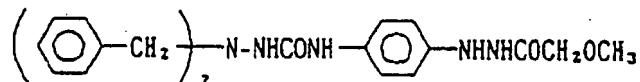


平均分子量 10万

I - 26



I - 27

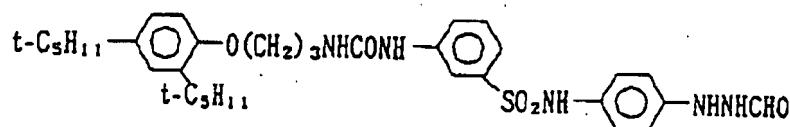


【0053】

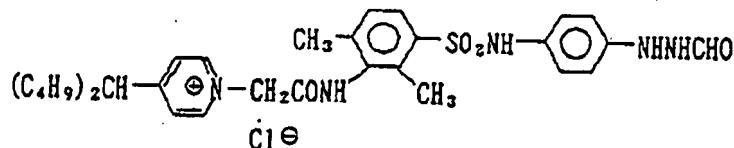
【化9】

I - 2 8¹⁹

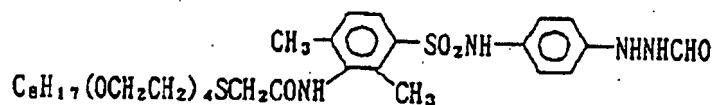
20



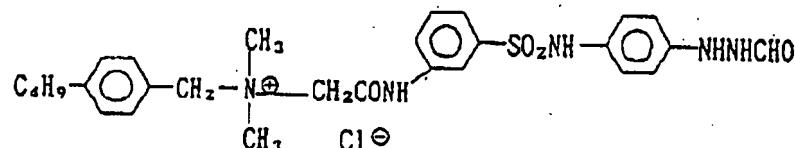
I - 2 9



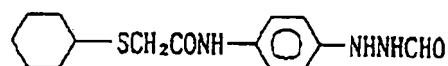
I - 3 0



I - 3 1

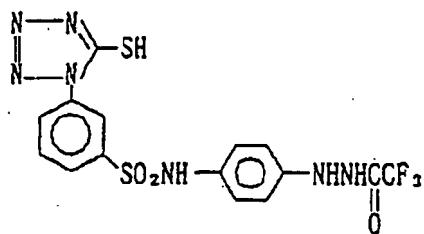


I - 3 2



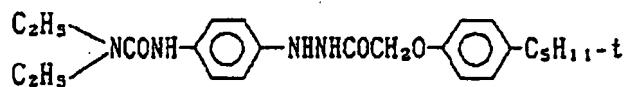
【0054】

【化10】

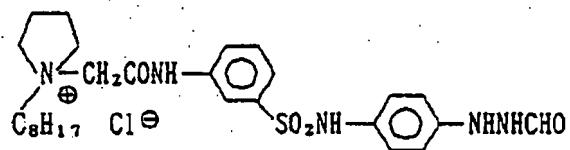
I - 3 3²¹

22

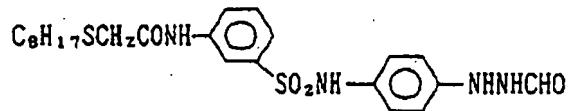
I - 3 4



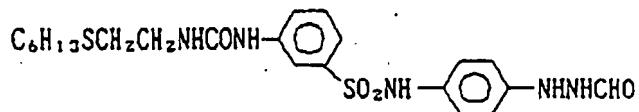
I - 3 5



I - 3 6



I - 3 7

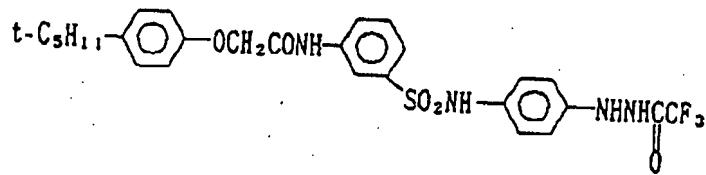


【0055】

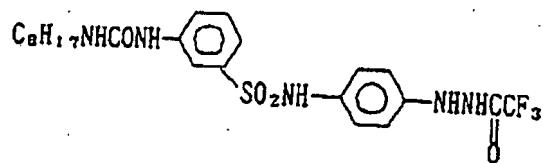
【化11】

²³
I - 3 8

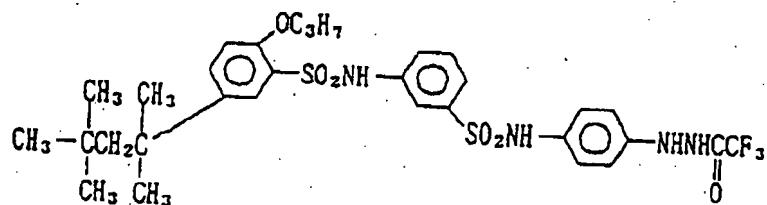
24



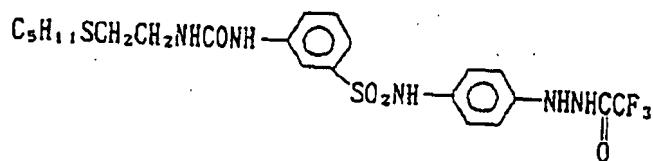
I - 3 9



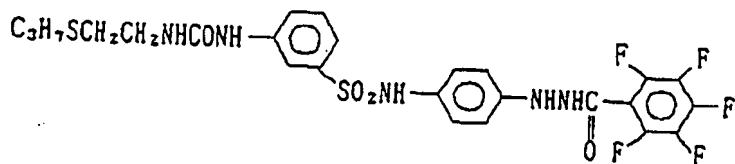
I - 4 0



I - 4 1



I - 4 2

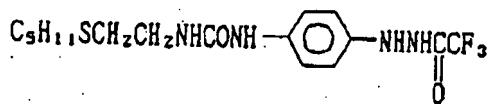


【0056】

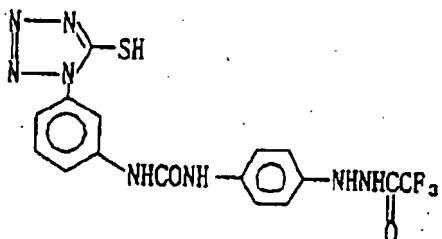
【化12】

²⁵
I - 4 3

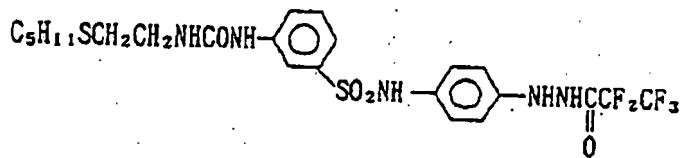
26



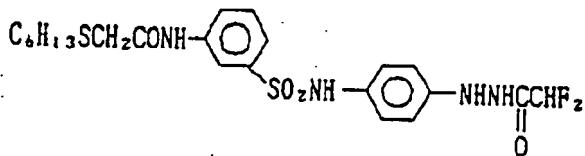
I - 4 4



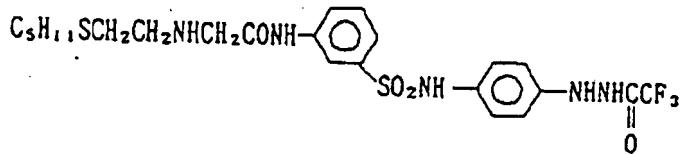
I - 4 5



I - 4 6



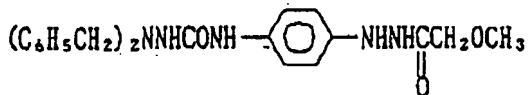
I - 4 7



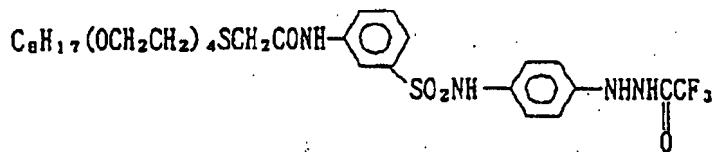
【0057】

【化13】

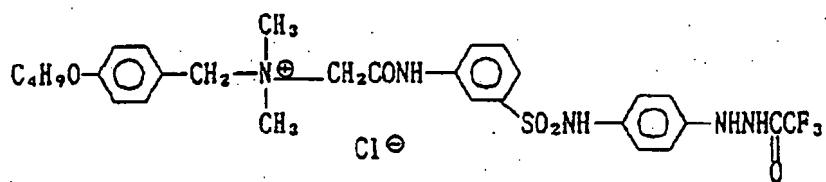
I - 4 8



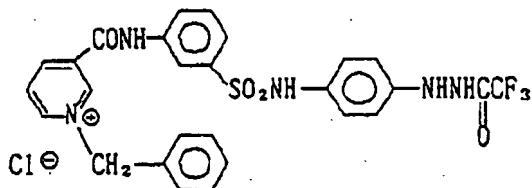
I - 4 9



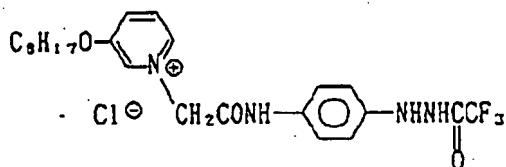
I - 5 0



I - 5 1



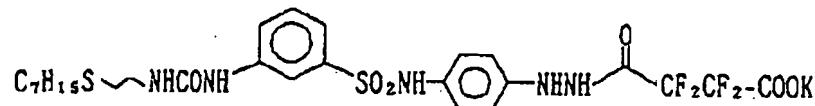
I - 5 2



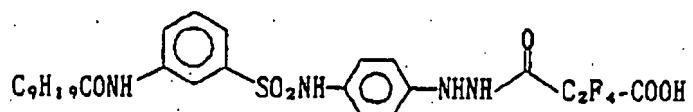
【0058】

【化14】

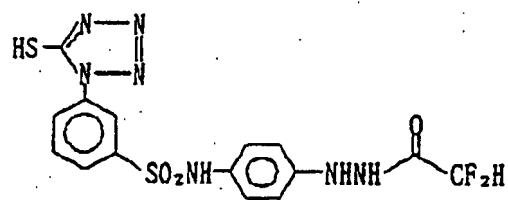
I - 5 3



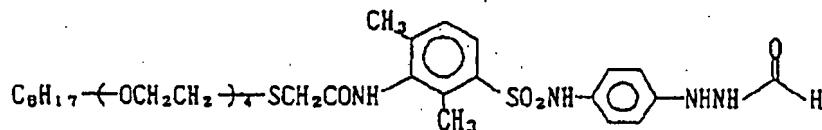
I - 5 4



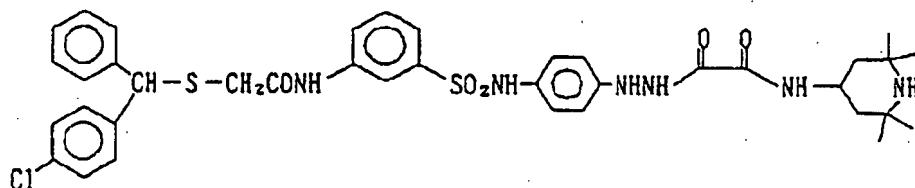
I - 5 5



I - 5 6

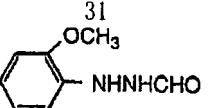
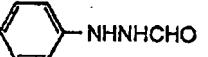
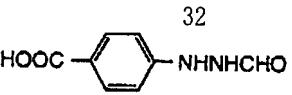
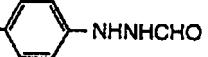
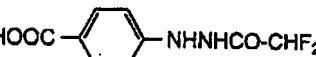
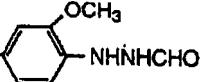
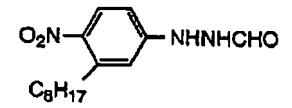
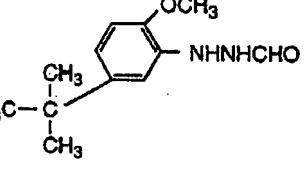
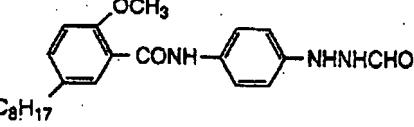
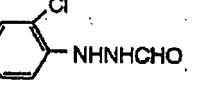
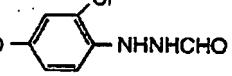
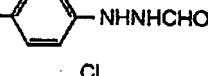
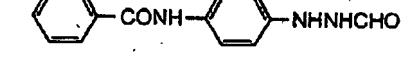
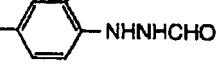
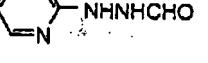
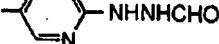


I - 5 7



【0059】

【化15】

I-58		31		
I-59			I-70	
I-60			I-71	
I-61			I-72	
I-62		10	I-73	
I-63			I-74	
I-64			I-75	
I-65		20	I-76	
I-66				
I-67				
I-68				
I-69		30		

[0060]

【化 16】

2号、同2-220042号、同2-221953号、同2-221954号、同2-285342号、同2-285343号、同2-289843号、同2-302750号、同2-304550号、同3-37642号、同3-54549号、同3-125134号、同3-184039号、同3-240036号、同3-240037号、同3-259240号、同3-280038号、同3-282536号、同4-51143号、同4-56842号、同4-84134号、同2-230233号、同4-96053号、同4-216544号、同5-45761号、同5-45762号、同5-45763号、同5-45764号、同5-45765号、特願平5-94925号に記載されたものを用いることができる。

【0062】またこの他にも次のような化合物を用いることができる。特公平6-77138号に記載の（化1）で表される化合物で、具体的には同公報3頁、4頁に記載の化合物。特公平6-93082号に記載の一般式（I）で表される化合物で、具体的には同公報8頁～18頁に記載の1～38の化合物。特開平6-230497号に記載の一般式（4）、一般式（5）および一般式（6）で表される化合物で、具体的には同公報25頁、26頁に記載の化合物4-1～化合物4-10、28頁～36頁に記載の化合物5-1～5-42、および39頁、40頁に記載の化合物6-1～化合物6-7。特開平6-289520号に記載の一般式（I）および一般式（2）で表される化合物で、具体的には同公報5頁～7頁に記載の化合物1-1)～1-17)および2-1)。特開平6-313936号に記載の（化2）および（化3）で表される化合物で、具体的には同公報6頁～19頁に記載の化合物。特開平6-313951号に記載の（化1）で表される化合物で、具体的には同公

報3頁～5頁に記載の化合物。特開平7-5610号に記載の一般式（I）で表される化合物で、具体的には同公報5頁～10頁に記載の化合物I-1～I-38。特開平7-77783号に記載の一般式（II）で表される化合物で、具体的には同公報10頁～27頁に記載の化合物II-1～II-102。特開平7-104426号に記載の一般式（H）および一般式（Ha）で表される化合物で、具体的には同公報8頁～15頁に記載の化合物H-1～H-44。

10 【0063】本発明におけるヒドラジン誘導体の添加量としては有機酸銀とハロゲン化銀とを合わせたトータルの銀1モル当たり 1×10^{-6} モルないし 1×10^{-1} モル含有されるのが好ましく、特に 1×10^{-5} モルないし 5×10^{-2} モルの範囲が好ましい添加量である。

【0064】本発明ではヒドラジン誘導体と併用して、カブリ防止剤としてインダゾール類（例えばニトロインダゾール）を使用することが好ましい。

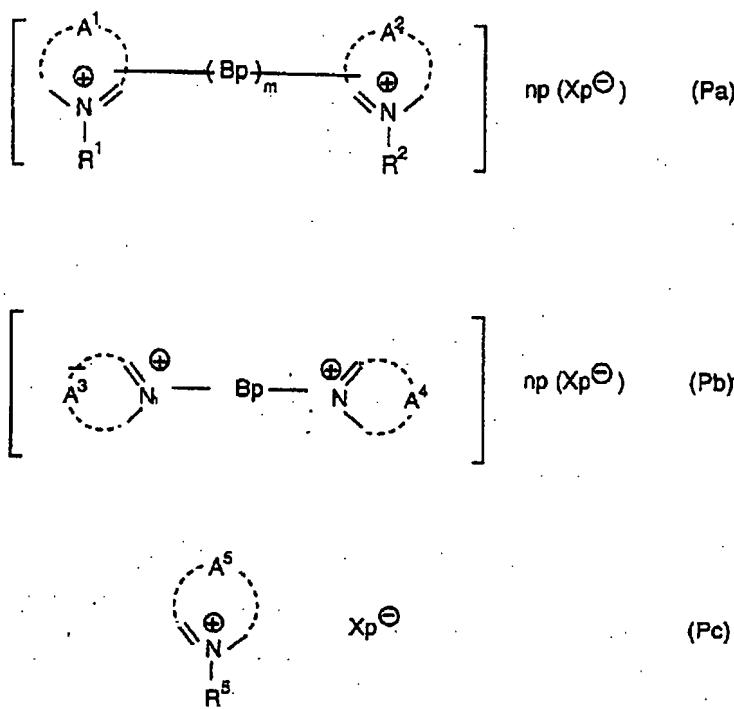
20 【0065】本発明の熱現像感光材料には、ヒドラジン誘導体と併用して、アミン誘導体、オニウム塩化合物、ジスルフィド誘導体、およびヒドロキシアミン誘導体などの造核促進剤を添加することが好ましい。

【0066】造核促進剤の化合物例としては、特願平7-266204号に記載のA-1～A-47が挙げられる。

【0067】四級窒素原子を含む超硬調化剤としては、下記（P a）、（P b）または（P c）で表されるピリジニウム、キノリニウム化合物、または後記の式（T）で表されるテトラゾリウム化合物が用いられる。まず式（P a）、（P b）、（P c）について説明する。

30 【0068】

【化17】



【0069】式(Pa)～(Pc)中、 A^1 、 A^2 、 A^3 、 A^4 および A^5 は、含窒素ヘテロ環を完成させるための非金属原子群を表し、酸素原子、窒素原子、硫黄原子を含んでもよく、ベンゼン環が縮合してもかまわない。 A^1 、 A^2 、 A^3 、 A^4 および A^5 で構成されるヘテロ環は置換基を有してもよく、それぞれ同一で異なっていてもよい。置換基としては、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、ハログン原子、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、スルホ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、スルファモイル基、カルバモイル基、ウレイド基、アミノ基、スルホンアミド基、スルホニル基、シアノ基、ニトロ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基を表す。好ましい例としては A^1 、 A^2 、 A^3 、 A^4 および A^5 は5～6員環（例えば、ピリジン環、イミダゾール環、チオゾール環、オキサゾール環、ピラジン環、ピリミジン環など）を挙げることができ、更に好ましい例としてピリジン環を挙げができる。

【0070】 B_p は、2価の連結基を表す。2価の連結基とは、アルキレン、アリーレン、アルケニレン、 $-SO_2-$ 、 $-SO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-N$

(R^6) ～ (R^6) はアルキル基、アリール基、水素原子を表す）を単独または組合せて構成されるものを表す。好ましい例としては、 B_p はアルキレン、アルケニレンを挙げることができる。

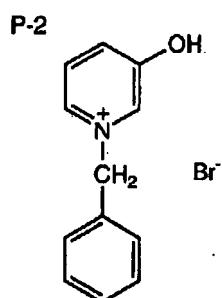
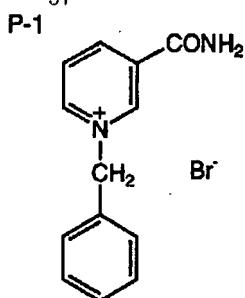
【0071】 R^1 、 R^2 および R^3 は、炭素数1以上20以下のアルキル基を表す。 R^1 、 R^2 は同一でも異なっていてもよい。アルキル基とは、置換あるいは無置換のアルキル基を表し、置換基としては、 A^1 、 A^2 、 A^3 、 A^4 および A^5 の置換基として挙げた置換基と同様である。

【0072】好ましい例としては、 R^1 、 R^2 および R^5 はそれぞれ炭素数4～10のアルキル基を表す。更に好ましい例として置換あるいは無置換のアリール置換アルキル基を表す。 X_p は分子全体の電荷を均衡さすに必要な対イオンを表す。例えば、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、p-トルエンスルホナート、オキザラート、を表す。 n_p は分子全体の電荷を均衡さすに必要な対イオンの数を表し、分子内塩の場合には、 n_p は0である。次に本発明に係るピリジニウム化合物の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されない。

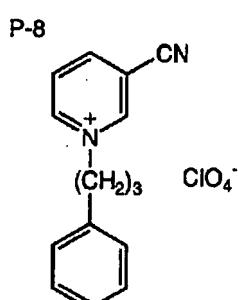
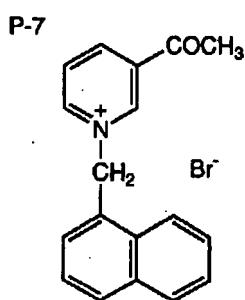
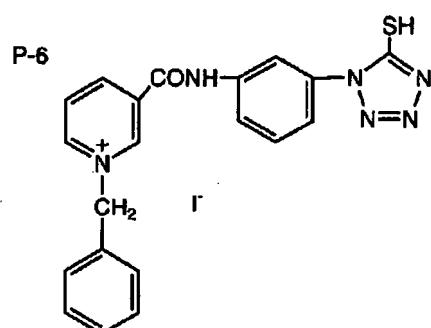
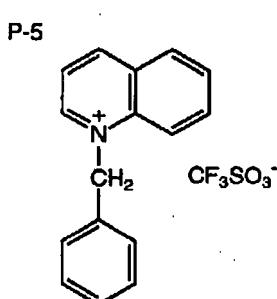
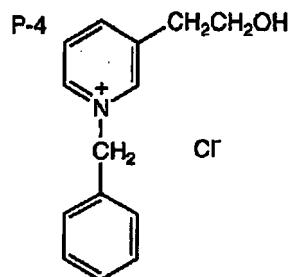
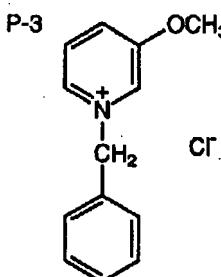
【0073】

【化18】

37



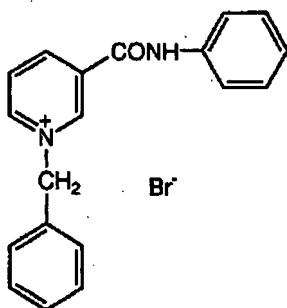
38



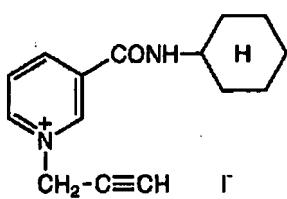
【0074】

【化19】

P-9 39

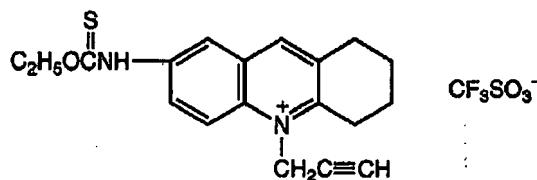


P-10

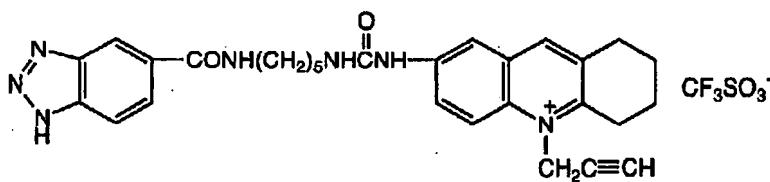


40

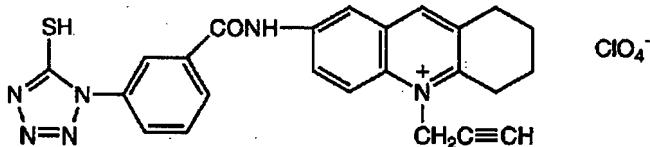
P-11

 CF_3SO_3^-

P-12

 CF_3SO_3^-

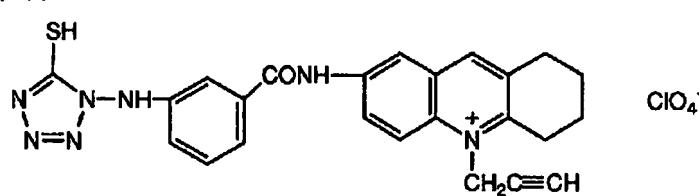
P-13

 ClO_4^-

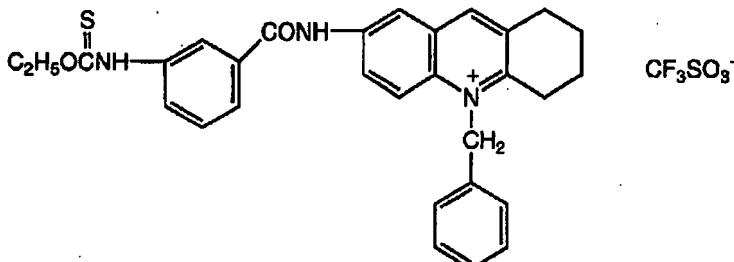
【0075】

30 【化20】

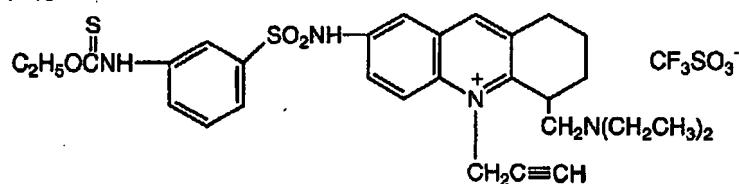
42

P-14⁴¹ ClO_4^-

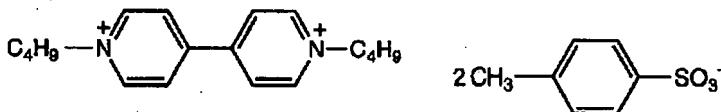
P-15

 CF_3SO_3^-

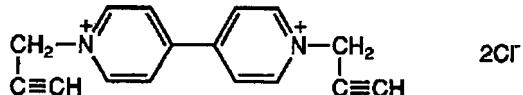
P-16

 CF_3SO_3^-

P-17

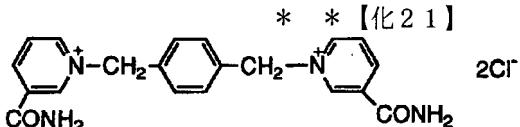


P-18



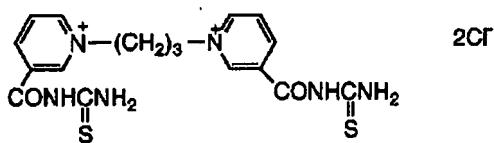
【0076】

P-19

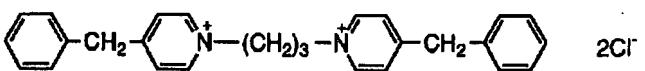


* * 【化21】

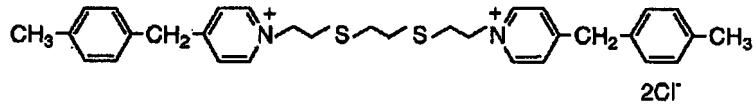
P-20

2Cl⁻

P-21

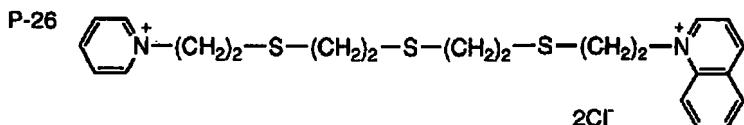
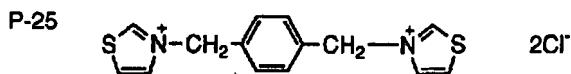
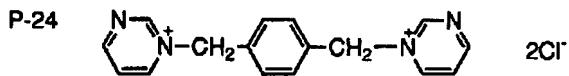
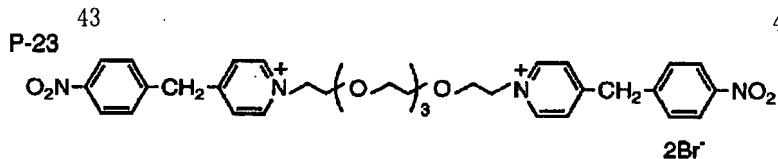
2Cl⁻

P-22

2Cl⁻

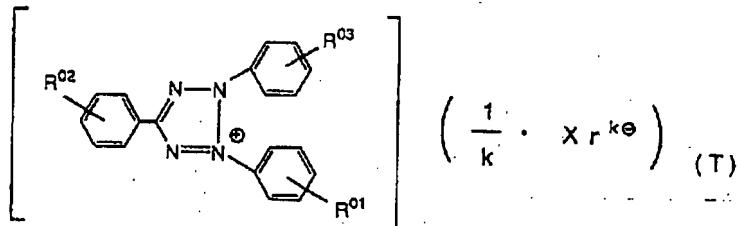
【0077】

50 【化22】



【0078】次に、下記式 (T) で表される化合物について説明する。

* 【0079】
* 【化23】



【0080】本発明において、上記式 (T) で表されるトリフェニルテトラゾリウム化合物のフェニル基の置換基 R⁰¹、R⁰²、R⁰³ は水素原子もしくは電子吸引性度を示すハメットのシグマ値 (σ_α) が負のものが好ましい。

【0081】フェニル置換におけるハメットのシグマ値は多くの文献、例えばジャーナル・オブ・メディカルケミストリー (Journal of Medical Chemistry) 第20巻、304頁、1977年、記載の C. ハンシュ (C. Hansch) 等の報文等に見ることができ、特に好ましい負のシグマ値を有する基としては、例えばメチル基 ($\sigma_\alpha = -0.17$ 以下いずれも σ_α 値) エチル基 (-0.15)、シクロプロピル基 (-0.21)、n-ブロピル基 (-0.13)、isoブロピル基 (-0.15)、シクロブチル基 (-0.15)、n-ブチル基 (-0.16)、iso-ブチル基 (-0.20)、n-ベンチル基 (-0.15)、シクロヘキシル基 (-0.22)、アミノ基 (-0.66)、アセチルアミノ基 (-0.15)、ヒドロキシル基 (-0.37)、メトキシ基 (-0.27)、エトキシ基 (-0.24)、プロポキシ基 (-0.25)、ブトキシ基 (-0.32)、ベントキシ基 (-0.34) 等が挙げられ、これらはいずれも本発明の式 (T) の化合物の置換基として有用である。

30 【0082】k は、1あるいは2を表し、X_r^k で示されるアニオンとしては、例えは塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン等のハログンイオン、硝酸、硫酸、過塩素酸等の無機酸の酸根、スルホン酸、カルボン酸等の有機酸の酸根、アニオン系の活性剤、具体的には p-トルエンスルホン酸アニオン等の低級アルキルベンゼンスルホン酸アニオン、p-ドデシルベンゼンスルホン酸アニオン等の高級アルキルベンゼンスルホン酸アニオン、ラウリルスルフェートアニオン等の高級アルキル硫酸エステルアニオン、テトラフェニルボロン等の硼酸系アニオン、ジ-2-エチルヘキシルスルホサクシネートアニオン等のジアルキルスルホサクシネートアニオン、セチルポリエテノキシサルフェートアニオン等のポリエーテルアルコール硫酸エステルアニオン、ステアリン酸アニオン等の高級脂肪族アニオン、ポリアクリル酸アニオン等のポリマーに酸根のついたもの等を挙げることができる。

40 【0083】以下、式 (T) で表される化合物の具体例を下記に挙げるが、テトラゾリウム化合物はこれに限定されるものではない。R⁰¹ 等の組合せを用いて表示する。

【0084】

【化24】

化合物No.	R ^{o1}	R ^{o2}	R ^{o3}	Xr ^{kθ}
T-1	H	H	p-CH ₃	C ₂ O ^θ
T-2	p-CH ₃	H	p-CH ₃	C ₂ O ^θ
T-3	p-CH ₃	p-CH ₃	p-CH ₃	C ₂ O ^θ
T-4	H	p-CH ₃	p-CH ₃	C ₂ O ^θ
T-5	p-OCH ₃	p-CH ₃	p-CH ₃	C ₂ O ^θ
T-6	p-OCH ₃	H	p-CH ₃	C ₂ O ^θ
T-7	p-OCH ₃	H	p-OCH ₃	C ₂ O ^θ
T-8	m-C ₂ H ₅	H	m-C ₂ H ₅	C ₂ O ^θ
T-9	p-C ₂ H ₅	p-C ₂ H ₅	p-C ₂ H ₅	C ₂ O ^θ
T-10	p-C ₃ H ₇	H	p-C ₃ H ₇	C ₂ O ^θ
T-11	p-isoC ₃ H ₇	H	p-isoC ₃ H ₇	C ₂ O ^θ
T-12	p-OC ₂ H ₅	H	p-OC ₂ H ₅	C ₂ O ^θ
T-13	p-OCH ₃	H	p-isoC ₃ H ₇	C ₂ O ^θ
T-14	H	H	p-nC ₁₂ H ₂₅	C ₂ O ^θ
T-15	p-nC ₁₂ H ₂₅	H	p-nC ₁₂ H ₂₅	C ₂ O ^θ
T-16	H	p-NH ₂	H	C ₂ O ^θ
T-17	p-NH ₂	H	H	C ₂ O ^θ
T-18	p-CH ₃	H	p-CH ₃	C ₂ O ₄ ^θ

【0085】上記テトラゾリウム化合物は、例えばケミカル・レビュー(Chemical Reviews)第55巻、第335頁～483頁に記載の方法にしたがって容易に合成することができる。

【0086】式(T)で表されるテトラゾリウム化合物は1種を用いてもまた2種以上を適宜の比率で組み合わせて用いてよい。

【0087】本発明に用いられるヒドラジン誘導体、ピリジニウム化合物、キノリウム化合物およびテトラゾリウム化合物は、ハロゲン化銀乳剤層側の層ならば、どの層にも用いることができるが、好ましくはハロゲン化銀乳剤層またはその隣接層に用いることが好ましい。また、添加量はハロゲン化銀粒子の粒径、ハロゲン組成、化学増感の程度、抑制剤の種類などにより最適量は異なるが、その添加量はヒドラジン誘導体の場合と同様に、一般的にハロゲン化銀1モル当たり 10^{-6} ～ 10^{-1} モルの範囲が好ましく、特に 10^{-5} ～ 10^{-2} モルの範囲が好ましい。

【0088】本発明の超硬調化剤は、水、もしくは水混和性の有機溶媒(メタノール、エタノール、ジメチルホルムアミド、アセトニトリルなど)に溶解して用いることができる。

【0089】また、既によく知られている乳化分散法によって、ジブチルフタレート、トリクレジルfosfato、グリセルトリニアセテートあるいはジエチルフタレートなどのオイル、酢酸エチルやシクロヘキサンなどの補助溶媒を用いて溶解し、機械的に乳化分散物を作製して用いることができる。あるいは固体分散法として知られている方法によって、超硬調化剤の粉末を水の中にボールミル、コロイドミル、あるいは超音波によって分散して用いることができる。

【0090】また、特開平2-948号に記載されているようにポリマー微粒子中に含有させて用いることもできる。

【0091】超硬調化剤としてはヒドラジン誘導体が好ましい。

【0092】有機銀塩のための還元剤は、銀イオンを金属銀に還元する任意の物質、好ましくは有機物質であつてよい。フェニドン、ハイドロキノンおよびカテコールなどの従来の写真現像剤は有用であるが、ビンダードフェノール還元剤が好ましい。還元剤は、画像形成層の1～10重量%として存在すべきである。多層構成において、還元剤をエマルジョン層以外の層に加える場合は、わずかに高い割合である約2～15重量%がより望ましい傾向がある。

【0093】有機銀塩を利用した熱現像感光材料においては広範囲の還元剤（現像剤）が開示されている。例えば、フェニルアミドオキシム、2-チエニルアミドオキシムおよびp-フェノキシフェニルアミドオキシムなどのアミドオキシム；例えば4-ヒドロキシ-3, 5-ジメトキシベンズアルデヒドアジンなどのアジン；2, 2'-ビス（ヒドロキシメチル）プロピオニル- β -フェニルヒドラジンとアスコルビン酸との組合せのような脂肪族カルボン酸アリールヒドラジドとアスコルビン酸との組合せ；ポリヒドロキシベンゼンと、ヒドロキシリアルアミン、レダクトンおよび／またはヒドラジンの組合せ（例えばハイドロキノンと、ビス（エトキシエチル）ヒドロキシリアルアミン、ピペリジノヘキソースレダクトンまたはホルミル-4-メチルフェニルヒドラジンの組合せなど）；フェニルヒドロキサム酸、p-ヒドロキシフェニルヒドロキサム酸および β -アリニンヒドロキサム酸などのヒドロキサム酸；アジンとスルホンアミドフェノールとの組合せ（例えば、フェノチアジンと2, 6-ジクロロ-4-ベンゼンスルホンアミドフェノールなど）；エチル- α -シアノ-2-メチルフェニルアセテート、エチル- α -シアノフェニルアセテートなどの α -シアノフェニル酢酸誘導体；2, 2'-ジヒドロキシ-1, 1'-ビナフチル、6, 6'-ジブロモ-2, 2'-ジヒドロキシ-1, 1'-ビナフチルおよびビス（2-ヒドロキシ-1-ナフチル）メタンに例示される

10

ようなビス- β -ナフトール；ビス- β -ナフトールと1, 3-ジヒドロキシベンゼン誘導体（例えば、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノンまたは2', 4' -ジヒドロキシアセトフェノン等）の組合せ；3-メチル-1-フェニル-5-ピラゾロンなどの、5-ピラゾロン；ジメチルアミノヘキソースレダクトン、アンヒドロジヒドロアミノヘキソースレダクトンおよびアンヒドロジヒドロピペリドンヘキソースレダクトンに例示されるようなレダクトン；2, 6-ジクロロ-4-ベンゼンスルホンアミドフェノールおよびp-ベンゼンスルホンアミドフェノールなどのスルホンアミドフェノール還元剤；2-フェニルインダン-1, 3-ジオンなど；2, 2-ジメチル-7-t-ブチル-6-ヒドロキシクロマンなどのクロマン；2, 6-ジメトキシ-3, 5-ジカルボエトキシ-1, 4-ジヒドロピリジンなどの1, 4-ジヒドロピリジン；ビスフェノール（例えば、ビス（2-ヒドロキシ-3-t-ブチル-5-メチルフェニル）メタン、2, 2-ビス（4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル）プロパン、4, 4-エチリデンービス（2-t-ブチル-6-メチルフェノール）、1, 1-ビス（2-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル）-3, 5, 5-トリメチルヘキサンおよび2, 2-ビス（3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル）プロパンなど）；アスコルビン酸誘導体（例えば、パルミチン酸1-アスコビル、ステアリン酸アスコビルなど）；ならびにベンジルおよびビアセチルなどのアルデヒドおよびケトン；3-ピラゾリドンおよびある種のインダン-1, 3-ジオンなどがある。

20

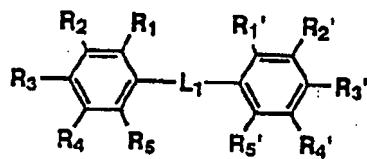
【0094】本発明で特に好ましい還元剤として下記式(R-I)、式(R-II)、式(R-III)、式(R-I V)で表される化合物が挙げられる。

【0095】

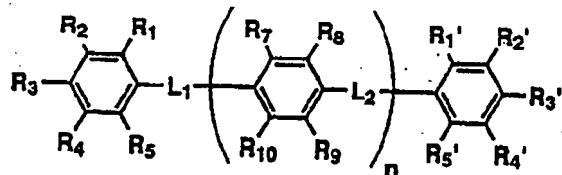
【化25】

49
(R-I)

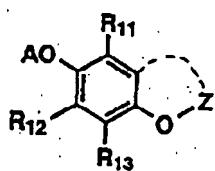
50



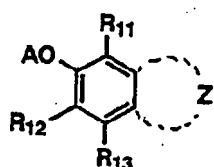
(R-II)



(R-III)



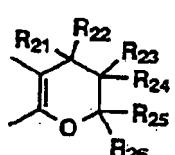
(R-IV)



【0096】なお、式(R-III)においてZが形成する環構造は下記の(Z-1)、(Z-2)で示されるものである。

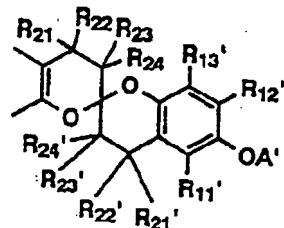
*

(Z-1)



or

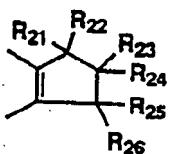
(Z-2)



【0098】また、式(R-IV)においてZが形成する環構造は下記の(Z-3)、(Z-4)で示されるものである。

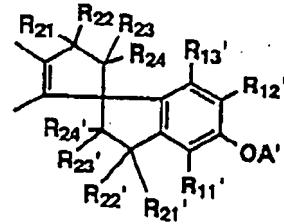
※

(Z-3)



or

(Z-4)



【0100】式中、L₁、L₂は、CH-R₆で表される基もしくは硫黄原子である。nは自然数を表す。

【0101】R (R₁～R₁₀、R₁'～R₅'、R₁₁～R₁₃、R₁₁'～R₁₃'、R₂₁～R₂₅、R₂₁'～R₂₄')を

含み、これらをまとめている)は、水素原子、アルキル基(炭素数1~30)、アリール基、アラルキル基、ハロゲン基、アミノ基もしくは-O-Aで表される置換基である。ただし、R₁~R₅の少なくとも一つ及びR_{1'}~R_{5'}の少なくとも一つ及びR₇~R₁₀の少なくとも一つは-O-Aで表される基である。また、R同士で環を形成しても良い。A、A'は、水素原子、アルキル基(炭素数1~30)、アシル基(炭素数1~30)、アリール基、リン酸基、スルホニル基を表す。

R、A、A'は置換されていてもよく、代表的な置換基としては例えばアルキル基(活性メチル基を含む)、ニトロ基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、複素環を含む基、4級化された窒素原子を含むヘテロ環(例えばピリジニオ基)を含む基、ヒドロキシ基、アルコキシ基(エチレンオキシ基もしくはプロピレンオキシ基単位を繰り返し含む基を含む)、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、ウレタン基、カルボキシル基、イミド基、アミノ基、カルボンアミド基、スルホニアミド基、ウレイド基、チオウレイド基、スルファモイルアミノ基、セミカルバジド基、チオセミカルバジド基、ヒドラジノ基を含む基、4級のアンモニオ基を含む基、メルカプト基(アルキル、アリー

ル、またはヘテロ環)チオ基、(アルキルまたはアリール)スルホニル基、(アルキルまたはアリール)スルファミル基、スルホ基、スルファモイル基、アシルスルファモイル基、(アルキルもしくはアリール)スルホニルウレイド基、(アルキルもしくはアリール)スルホニルカルバモイル基、ハロゲン原子、シアノ基、リン酸アミド基、リン酸エステル構造を含む基、アシルウレア構造を持つ基、セレン原子またはテルル原子を含む基、3級スルホニウム構造または4級スルホニウム構造を持つ基などが挙げられる。R、A、A'の置換基はさらに置換されていても良く、好ましい例としてはRの置換基として例示したものが挙げられる。さらにその置換基、その置換基の置換基、置換基の置換基の置換基・・・、というように多重に置換されていても良く、好ましい例はやはりR、A、A'の置換基として例示したものがあつてまる。

【0102】以下に、式(R-I)、式(R-II)、式(R-III)、式(R-IV)で表される化合物の具体例を示す。ただし、本発明は以下の化合物に限定されるものではない。

【0103】

【表1】

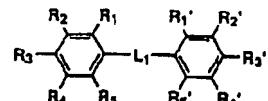
No.	R1,R1'	R2,R2'	R3,R3'	R4,R4'	R5,R5'	L1	R6
R-I-1	-OH	-CH ₃	-H	-CH ₃	-H	CH-R6	-H
R-I-2	-OH	-CH ₃	-H	-CH ₃	-H	CH-R6	-CH ₃
R-I-3	-OH	-CH ₃	-H	-CH ₃	-H	CH-R6	-C ₂ H ₅
R-I-4	-OH	-CH ₃	-H	-CH ₃	-H	CH-R6	-C ₃ H ₁₁
R-I-5	-OH	-CH ₃	-H	-CH ₃	-H	CH-R6	-TMB
R-I-6	-OH	-CH ₃	-H	-CH ₃	-H	CH-R6	-C ₆ H ₁₃
R-I-7	-OH	-CH ₃	-H	-CH ₃	-H	S	-
R-I-8	-OH	-CH ₃	-H	-C ₂ H ₅	-H	S	-
R-I-9	-OH	-CH ₃	-H	-C ₄ H ₉ (t)	-H	S	-
R-I-10	-OH	-C ₄ H ₉ (t)	-H	-CH ₃	-H	CH-R6	-H
R-I-11	-OH	-C ₄ H ₉ (t)	-H	-CH ₃	-H	CH-R6	-CH ₃
R-I-12	-OH	-C ₄ H ₉ (t)	-H	-CH ₃	-H	CH-R6	-TMB
R-I-13	-OH	-C ₄ H ₉ (t)	-H	-C ₂ H ₅	-H	CH-R6	-Ph
R-I-14	-OH	-CHex	-H	-CH ₃	-H	S	-
R-I-15	-OH	-C ₄ H ₉ (t)	-H	-C ₂ H ₅	-H	S	-
R-I-16	-OH	-C ₂ H ₅	-H	-C ₄ H ₉ (t)	-H	CH-R6	-H
R-I-17	-OH	-C ₂ H ₅	-H	-C ₄ H ₉ (t)	-H	CH-R6	-CH ₃
R-I-18	-OH	-C ₂ H ₅	-H	-C ₄ H ₉ (t)	-H	CH-R6	-TMB
R-I-19	-OH	-CH ₃	-H	-C ₄ H ₉ (t)	-H	CH-R6	-Ph
R-I-20	-OH	-CH ₃	-Cl	-C ₄ H ₉ (t)	-H	CH-R6	-H
R-I-21	-OH	-CH ₃	-H	-C ₄ H ₉ (t)	-OCH ₃	CH-R6	-H
R-I-22	-H	-C ₄ H ₉ (t)	-OH	-CPen	-H	CH-R6	-H
R-I-23	-H	-C ₄ H ₉ (t)	-OH	-C ₄ H ₉ (t)	-H	CH-R6	-TMB
R-I-24	-H	-C ₄ H ₉ (t)	-OH	-H	-H	CH-R6	-H
R-I-25	-H	-C ₄ H ₉ (t)	-OH	-H	-H	CH-R6	-C ₃ H ₇
R-I-26	-H	-CH ₃	-OH	-C ₄ H ₉ (t)	-H	CH-R6	-TMB
R-I-27	-H	-C ₂ H ₅	-OH	-C ₄ H ₉ (t)	-H	CH-R6	-H
R-I-28	-H	-CH ₃	-OH	-C ₂ H ₅	-H	CH-R6	-TMB
R-I-29	-H	-CH ₃	-OH	-CH ₃	-H	S	-
R-I-30	-H	-CH ₃	-OH	-CH ₃	-Cl	S	-
R-I-31	-H	-CH ₃	-OH	-C ₂ H ₅	-H	S	-
R-I-32	-H	-C ₂ H ₅	-OH	-C ₂ H ₅	-H	S	-
R-I-33	-H	-C ₂ H ₅	-OH	-CH ₃	-Cl	S	-
R-I-34	-H	-CH ₃	-OH	-C ₄ H ₉ (t)	-H	S	-
R-I-35	-H	-CHex	-OH	-C ₄ H ₉ (t)	-H	S	-

TMB : 1,3,3-トリメチルブチル基 -CH(-CH₃)-CH₂-C(-CH₃)₃

(R-I)

CPen : シクロペンチル基

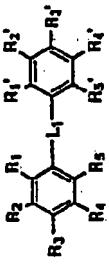
CHex : シクロヘキシル基



【0105】
【化28】

55

No.	R1	R2	R3	R4	R5	R1'	R2'	R3'	R4'	R5'	L1	R6
R-I-36	-OH	-CH ₃	-H	-CH ₃	-H	-H	-CH ₃	-OH	-CH ₃	-H	CH-R6	H
R-I-37	-OH	C ₄ H ₉ (t)	-H	-CH ₃	-H	-H	-CH ₃	-OH	-CH ₃	-H	CH-R6	H
R-I-38	-OH	-CH ₃	-H	-CH ₃	-H	-H	-CHex	-OH	-CH ₃	-H	CH-R6	-CH ₃
R-I-39	-OH	C ₄ H ₉ (t)	-H	-CH ₃	-H	-H	-CH ₃	-OH	-CH ₃	-H	CH-R6	-CH ₃
R-I-40	-OH	-CH ₃	-H	-CH ₃	-H	-H	-CH ₃	-OH	-CH ₃	-H	CH-R6	-CH ₃
R-I-41	-OH	C ₄ H ₉ (t)	-H	-CH ₃	-H	-H	-CH ₃	-OH	-CH ₃	-H	CH-R6	-TMB
R-I-42	-OH	-CH ₃	-H	-CH ₃	-H	-H	-CH ₃	-OH	-CH ₃	-H	CH-R6	-TMB
R-I-43	-OH	C ₄ H ₉ (t)	-H	-CH ₃	-H	-H	-CH ₃	-OH	-CH ₃	-H	CH-R6	-
R-I-44	-OH	-CH ₃	-H	-CH ₃	-H	-H	-CHex	-OH	-CH ₃	-H	S	-

C₄H₉ : シクロヘキシル基

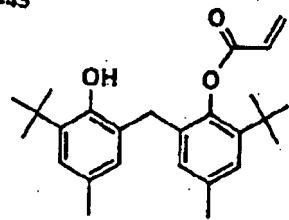
10

20

30

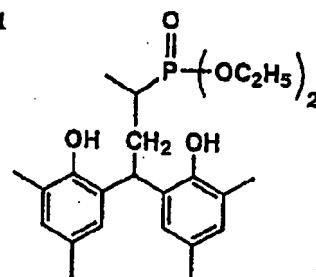
57

R-I-45

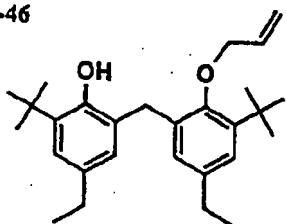


58

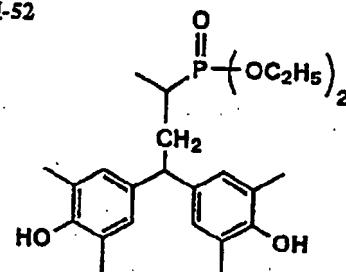
R-I-51



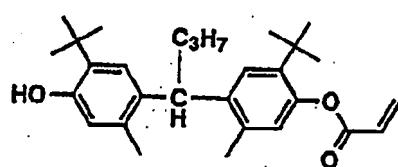
R-I-46



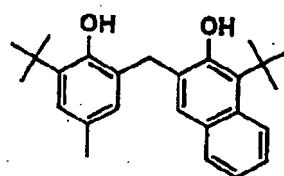
R-I-52



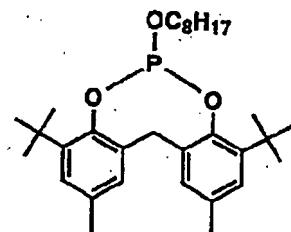
R-I-47



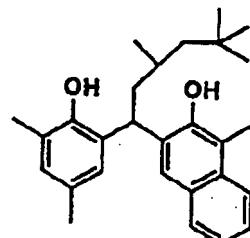
R-I-53



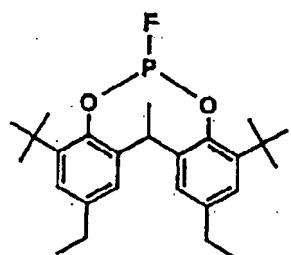
R-I-48



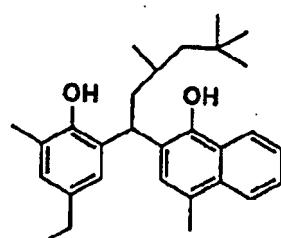
R-I-54



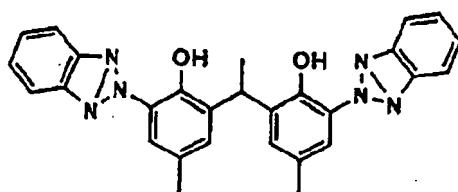
R-I-49



R-I-55



R-I-50



【0107】
【表4】

59

10

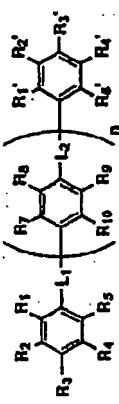
20

30

40

No.	R ₁ ,R _{1'}	R ₂ ,R _{2'}	R ₃ ,R _{3'}	R ₄ ,R _{4'}	R ₅ ,R _{5'}	R ₇	R ₈	R ₉	R ₁₀	L ₁	R ₆	L ₂	R _{6'}	n
R-II-1	-OH	-C ₂ H ₄ (l)	-H	-CH ₃	-H	-OH	-CH ₃	-H	CH-R6	-H	CH-R6	-H	CH-R6	-CH ₃
R-II-2	-OH	-CH ₃	-H	-CH ₃	-H	-OH	-C ₂ H ₅	-CH ₃	CH-R6	-H	CH-R6	-TMB	CH-R6	-CH ₃
R-II-3	-OH	-C ₂ H ₄ (l)	-H	-CH ₃	-H	-OH	-CH ₃	-CH ₃	CH-R6	-H	CH-R6	-H	CH-R6	-CH ₃
R-II-4	-OH	-CH ₃	-H	-CH ₃	-H	-OH	-CH ₃	-CH ₃	CH-R6	-H	CH-R6	-H	CH-R6	-TMB
R-II-5	-H	-C ₂ H ₄ (l)	-OH	-CH ₃	-H	-OH	-CH ₃	-CH ₃	CH-R6	-H	CH-R6	-TMB	CH-R6	-TMB
R-II-6	-H	-CH ₃	-OH	-CH ₃	-H	-OH	-CH ₃	-CH ₃	CH-R6	-H	S	-	CH-R6	-CH ₃
R-II-7	-H	-C ₂ H ₄ (l)	-OH	-CH ₃	-H	-OH	-C ₂ H ₅	-CH ₃	CH-R6	-H	S	-	S	-
R-II-8	-H	-CH ₃	-OH	-CH ₃	-H	-OH	-C ₂ H ₅	-CH ₃	CH-R6	-H	S	-	S	-

(R-II)



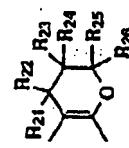
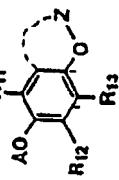
61

No.	Z	R11	R12	R13	R21	R22	R23	R24	R25	R26	A
R-III-1	Z-1	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-H	-H	-H	-H	-CH ₃	-C ₆ H ₅ H ₃	-H
R-III-2	Z-1	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-H	-H	-H	-H	-CH ₃	-C ₆ H ₁₁	-H
R-III-3	Z-1	-CH ₃	-CH ₃	-C ₆ H ₁₁	-H	-H	-CH ₃	-H	-CH ₃	-CH ₃	-H
R-III-4	Z-1	-H	-C ₆ H ₇	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-CH ₃	-H
R-III-5	Z-1	-H	-H	-CH ₃	-H	-H	-H	-H	-CH ₃	-CH ₃	-H
R-III-6	Z-1	-H	-CH ₃	-H	-CH ₃	-H	-CH ₃	-H	-CH ₃	-C ₆ H ₁₁	-H
R-III-7	Z-1	-H	-CH ₃	-H	-CH ₃	-H	-CH ₃	-H	-CH ₃	-CH ₃	-H
										-DHP	

DHP : 2,4-ジヒドロキシフェニル基

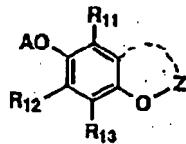
(R-III)

(Z-1)

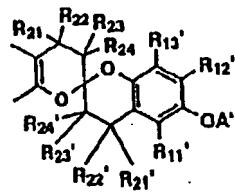


No.	Z	R11,R11'	R12,R12'	R13,R13'	R21,R22	R21',R22'	R23,R24	R23',R24'	A
R-III-8	Z-2	-H	-CH ₃	-H	-CH ₃	-CH ₃	-H	-H	-H
R-III-9	Z-2	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-H	-H	-CH ₃	-CH ₃	-H
R-III-10	Z-2	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-H	-H	-H	-H	-H
R-III-11	Z-2	-CH ₃	-OH	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-H	-H	-H
R-III-12	Z-2	-H	-OH	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-H	-H	-H

(R-III)



(Z-2)

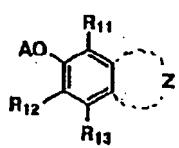


[0109]

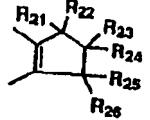
* * 【表6】

No.	Z	R11	R12	R13	R21,R22	R23,R24	R25,R26	A
R-IV-1	Z-3	-H	-OH	-CH ₃	-CH ₃	-H	-H	-H
R-IV-2	Z-3	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-H	-H	-H

(R-IV)



(Z-3)

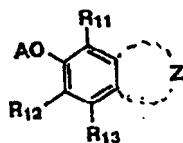


[0110]

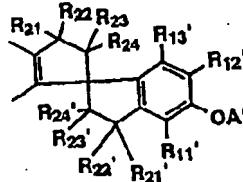
【表7】

No.	Z	R11,R11'	R12,R12'	R13,R13'	R21,R21'	R22,R22'	R23,R24	R23',R24'	A
R-IV-3	Z-4	-CH ₃	-H	-H	-CH ₃	-CH ₃	-H	-H	-H
R-IV-4	Z-4	-CH ₃	-CH ₃	-H	-CH ₃	-CH ₃	-H	-H	-H
R-IV-5	Z-4	-CH ₃	-H	-H	-C ₂ H ₅	-CH ₃	-H	-H	-H

(R-IV)



(Z-4)



【0111】本発明の還元剤の使用量は、好ましくは銀1モル当たり 1×10^{-3} モル、特に $1 \times 10^{-2} \sim 1.5$ モルである。

【0112】また、本発明では、還元剤と前記硬調化剤のモル比を $1 : 10^{-3} \sim 1 : 10^{-1}$ の範囲に設定することが好ましい。

【0113】本発明の還元剤は、水、もしくは水混和性の有機溶媒（メタノール、エタノール、ジメチルホルムアミド、アセトニトリルなど）に溶解して用いることができる。

【0114】また、既に良く知られている乳化分散法によって、ジブチルフタレート、トリクレジルフォスフェート、グリセルトリニアセテートあるいはジエチルフタレートなどのオイル、酢酸エチルやシクロヘキサンなどの補助溶媒を用いて溶解し、機械的に乳化分散物を作製して用いることができる。あるいは固体分散法として知られている方法によって、還元剤の粉末を水の中にボールミル、コロイドミル、あるいは超音波によって分散して用いることができる。

【0115】特に好ましいのは固体分散法によるものである。銀1モル当たり $1 \times 10^{-2} \sim 10$ モルの還元剤を添加すると感光層の物理的強度が弱くなる傾向があるが、固体分散して添加した場合が最も強度低下が少なく、好ましいからである。例えば、還元剤1～50wt%と分散剤として、界面活性剤を固形分に対して1～30wt%を混合した水スラリーを分散機によって分散することができる。平均粒子サイズが $1 \mu\text{m}$ 以下（通常 $0.01 \mu\text{m}$ 以上）の微細分散物にすることが望ましい。

【0116】本発明に用いられる熱可塑性樹脂は、支持体上に塗布され、加熱乾燥によって皮膜を形成しうるよう、乾燥温度で熱可塑性の樹脂である。乾燥温度は通常室温から約 100°C の間であり、乾燥はこの範囲の温

度で行われる。本発明に用いられる熱可塑性樹脂の例として、ポリビニルアルコール、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート、ステレンーブタジエンコポリマー、ポリビニルアセタール類（例えば、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール）、ポリウレタン類、ポリ酢酸ビニルおよびアクリル樹脂（アクリルゴムも含む）などが好ましい。

【0117】このようなポリマーの平均分子量は重量平均分子量Mwで $1000 \sim 10$ 万程度である。

【0118】本発明の熱可塑性樹脂の水性分散物は、公知の分散法によって作成することができる。例えば、これらの樹脂粉末に5～8wt%の可塑剤（例えば、飽和、もしくは不飽和の高級脂肪酸エステルなど）と、分散剤としてアルキルアリールスルホン酸塩を1～30wt%加え、Tg以上の温度に加熱して溶解した後、乳化分散機によって攪拌しながら、水を加えて行き、water-in-resin型の分散体を一旦形成させた後に、さらに水を加えて行き、相転移させ、resin-in-water型の分散物を形成する。分散物の粒子サイズはできるだけ細かい方がよく、樹脂溶液相の粘度と分散機による剪断力によってコントロールされる。好ましくは平均粒子サイズが $1 \mu\text{m}$ 以下（通常 $0.01 \mu\text{m}$ 以上）に微細化するのがよい。

【0119】市販の水分散物として、例えば、Butvar Dispersion F P、あるいは同BR（いずれもモンサント（株）の商品名）などのポリビニルブチラールの水分散物、あるいは、アデカボンタイターHUX-350、同232、同551、同290H、同401（いずれも旭電化工業（株）の商品名）などのアニオン系ポリウレタン水分散物やKR-120、KR-134、KC-1、KR-2060、KR-173（いずれも光洋産業（株）製）などの水性ビニルウレタン系水分散物、マルカUVボンド#10、#31、同#50（サイデン化学

(株) 製) などの水性ビニルウレタン系水分散物を用いることができる。さらには、スチレンーブタジエンコポリマーの業界統一品番で、#1500、#1502、#1507、#1712、#1778などの種々の銘柄の住友SBRラテックス(住友化学工業(株))やJSRラテックス(日本合成ゴム(株))やNipolラテックス(日本ゼオン(株))を用いることができる。また、アクリルゴムとして一般に知られるアクリル系ラテックス、例えばNipol AR31、AR32、あるいはHyca 4021(いずれも日本ゼオン(株)の商品名)を用いることができる。

【0120】上記のポリビニルブチラール水分散物に用いられるポリビニルブチラールのホモポリマーまたはコポリマーは、重量平均分子量Mwが1000~10万程度であることが好ましい。また、コポリマー中におけるポリビニルブチラール成分の比率は30重量%以上であることが好ましい。

【0121】またポリウレタン水分散物に用いられるポリウレタンのホモポリマーまたはコポリマーは、重量平均分子量Mwが1000~10万程度であることが好ましい。また、コポリマー中におけるポリウレタン成分の比率は30%重量以上であることが好ましい。

【0122】スチレンーブタジエンコポリマーラテックスは、スチレンとブタジエンの共重合比(重量)が10/90~90/10、より好ましくは20/80~60/40が好ましい。ハイスチレンラテックスと呼ばれる60/40~90/10の比率のものは、スチレン含率の低い(10/90~30/70)ラテックスと混合して用いるのが、感光層の耐傷性、物理的強度を高める上で好ましい。混合比率(重量)は、20/80~80/20の範囲内が好ましい。

【0123】ハイスチレンラテックスとしては、JSR 0051や同0061(以上、日本合成ゴム(株)の商品名)、およびNipol 2001、2057、2007(日本ゼオン(株)の商品名)などの市販品が使える。またスチレン含率の低いラテックスとしては、上記のハイスチレンラテックスとして列挙した以外の通常のものが挙げられ、例えばJSR #1500、#1502、#1507、#1712、#1778等がある。

【0124】本発明の熱可塑性樹脂は、バインダーとして機能するのに効果的範囲内で使用される。効果的範囲は当業者が適切に決定することができる。少なくとも有機銀塩を膜中に保持する場合の目安として、バインダー対有機銀塩の割合は、重量比で15:1~1:2、特に8:1~1:1の範囲が好ましい。

【0125】この熱可塑性樹脂の水性分散物には有機銀塩のほかハロゲン化銀も分散する。有機銀塩およびハロゲン化銀については後述する。

【0126】本発明の熱現像感光材料は、熱現像処理法を用いて写真画像を形成するものである。このような熱

10

現像感光材料としては前述のとおり例えば米国特許第3152904号、同3457075号、およびD. Morgan(モーガン)とB. Shely(シェリー)による「熱によって処理される銀システム(Thermally Processed Silver Systems)」(イメージング・プロセス・アンド・マテリアルズ(Imaging Processes and Materials)Neblette 第8版、スタージ(Sturge)、V. ウォールワース(Walworth)、A. シェップ(Shepp)編集、第2頁、1969年)等に開示されている。

20

【0127】本発明の熱現像感光材料は、熱現像処理を用いて写真画像を形成するものであればよいが、還元可能な銀源(有機銀塩)、触媒活性量の光触媒(例えはハロゲン化銀)、銀の色調を抑制する色調剤及び還元剤を通常(有機)バインダーマトリックス中に分散した状態で含有している熱現像感光材料であることが好ましい。本発明の熱現像感光材料は常温で安定であるが、露光後処理液を供給することなく高温(例えは、60℃以上、好ましくは80℃以上また、好ましくは120℃以下、特に好ましくは80~120℃)に加熱することで現像される。加熱することで還元可能な銀源(酸化剤として機能する)と還元剤との間の酸化還元反応を通じて銀を生成する。この酸化還元反応は露光で発生した潜像の触媒作用によって促進される。露光領域中の有機銀塩の反応によって生成した銀は黒色画像を提供し、これは非露光領域と対照をなし、画像の形成がなされる。

20

【0128】本発明ではこの画像形成過程に硬調化剤が関与して超硬調な画像を形成するものと考えられる。硬調化剤による超硬調な画像形成は液処理されるシステムでは公知であるが、有機銀塩を用いた熱現像システムにおいては全く知られておらず、予想外のことである。

30

【0129】本発明の熱現像感光材料は支持体上に少なくとも1層の感光層を有している。支持体の上に感光層のみを形成しても良いが、感光層の上に少なくとも1層の非感光層を形成することが好ましい。

40

【0130】感光層に通過する光の量または波長分布を制御するために感光層と同じ側または反対側にフィルター層を形成しても良いし、感光層に染料または顔料を含ませても良い。染料としては特願平7-11184号の化合物が好ましい。

40

【0131】感光層は複数層にても良く、また階調の調節のため感度を高感層/低感層または低感層/高感層にしても良い。

【0132】各種の添加剤は感光層、非感光層、またはその他の形成層のいずれに添加しても良い。

【0133】本発明の熱現像感光材料には例えば、界面活性剤、酸化防止剤、安定化剤、可塑剤、紫外線吸収剤、被覆助剤等を用いても良い。

50

【0134】色調剤の添加は非常に望ましい。好適な色調剤の例は調査報告第17029号に開示されており、次のものがある:イミド類(例えは、フタルイミド);

環状イミド類、ピラゾリン-5-オン類、およびキナゾリノン（例えば、スクシンイミド、3-フェニル-2-ピラゾリン-5-オン、1-フェニルウラゾール、キナゾリン及び2, 4-チアゾリジンジョン）；ナフタルイミド類（例えば、N-ヒドロキシ-1, 8-ナフタルイミド）；コバルト錯体（例えば、コバルトのヘキサントリフルオロアセテート）、メルカプタン類（例えば、3-メルカブト-1, 2, 4-トリアゾール）；N-（アミノメチル）アリールジカルボキシミド類（例えば、N-（ジメチルアミノメチル）フタルイミド）；ブロックされたピラゾール類、イソチウロニウム(isot hiuronium)誘導体およびある種の光漂白剤の組み合わせ（例えば、N, N' ヘキサメチレン（1-カルバモイル-3, 5-ジメチルピラゾール）、1, 8-（3, 6-ジオキサオクタン）ビス（イソチウロニウムトリフルオロアセテート）、および2-（トリブロモメチルスルホニル）ベンゾチアゾールの組み合わせ）；メロシアニン染料（例えば、3-エチル-5-（（3-エチル-2-ベンゾチアゾリニリデン（benzothiazolinylidene））-1-メチルエチリデン）-2-チオ-2, 4-オキサゾリジンジオン（oxazolidinedione））；フタラジノン、フタラジノン誘導体またはこれらの誘導体の金属塩（例えば、4-（1-ナフチル）フタラジノン、6-クロロフタラジノン、5, 7-ジメチルオキシフタラジノン、および2, 3-ジヒドロ-1, 4-フタラジンジオノン）；フタラジノンとスルフィン酸誘導体の組み合わせ（例えば、6-クロロフタラジノン+ベンゼンスルフィン酸ナトリウムまたは8-メチルフタラジノン+p-トルイスルホン酸ナトリウム）；フタラジン+フタル酸の組み合わせ；フタラジン（フタラジンの付加物を含む）とマレイン酸無水物、およびフタル酸、2, 3-ナフタレンジカルボン酸またはo-フェニレン酸誘導体およびその無水物（例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸およびテトラクロロフタル酸無水物）から選択される少なくとも1つの化合物との組み合わせ；キナゾリンジオン類、ベンズオキサジン、ナルトキサジン誘導体；ベンズオキサジン-2, 4-ジオン類（例えば、1, 3-ベンズオキサジン-2, 4-ジオン）；ピリミジン類および不斉-トリアジン類（例えば、2, 4-ジヒドロキシピリミジン）、およびテトラアザペンタレン誘導体（例えば、3, 6-ジメロカブト-1, 4-ジフェニル-1H、4H-2, 3a, 5, 6a-テトラアザペンタレン）。

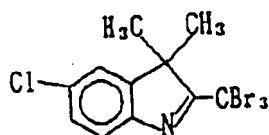
【0135】好ましい色調剤としてはフタラゾンである。

【0136】触媒活性量の光触媒として有用なハロゲン化銀は感光性のいかなるハロゲン化銀（例えば、臭化銀、ヨウ化銀、銀化銀、塩臭化銀、ヨウ臭化銀、塩ヨウ臭化銀等）であってもよいがヨウ素イオンを含むことが好ましい。このハロゲン化銀はいかなる方法で画像形成

層に添加されてもよく、このときハロゲン化銀は還元可能な銀源に近接するように配置する。一般にハロゲン化銀は還元可能な銀源に対して0.75~3.0重量%の量を含有することが好ましい。ハロゲン化銀は、ハロゲンイオンとの反応による銀石鹼部の変換によって調製してもよく、予備形成して石鹼の発生時にこれを添加してもよく、またはこれらの方の組み合わせも可能である。後者が好ましい。感光性ハロゲン化銀については後に詳述する。

- 10 【0137】還元可能な銀源は還元可能な銀イオン源を含有する有機およびテロ有機酸の銀塩、特に長鎖（10~30、好ましくは15~25の炭素原子数）の脂肪族カルボン酸が好ましい。配位子が、4.0~10.0の銀イオンに対する総安定度定数を有する有機または無機の銀塩錯体も有用である。好適な銀塩の例は、Research Disclosure 第17029および29963に記載されており、次のものがある。有機酸の塩（例えば、没食子酸、シュウ酸、ベヘン酸、ステアリン酸、パルミチン酸、ラウリン酸等）；銀のカルボキシルアルキルチオ尿素塩（例えば、1-（3-カルボキシプロピル）チオ尿素、1-（3-カルボキシプロピル）-3, 3-ジメチルチオ尿素等）；アルデヒドとヒドロキシ置換芳香族カルボン酸とのポリマー反応生成物の銀錯体（例えば、アルデヒド類（ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ブチルアルデヒド）、ヒドロキシ置換酸類（例えば、サリチル酸、安息香酸、3, 5-ジヒドロキシ安息香酸、5, 5-チオジサリチル酸）、チオエン類の銀塩または錯体（例えば、3-（2-カルボキシエチル）-4-ヒドロキシメチル-4-（チアゾリン-2-チオエン、および3-カルボキシメチル-4-チアゾリン-2-チオエン）、イミダゾール、ピラゾール、ウラゾール、1, 2, 4-チアゾールおよび1H-テトラゾール、3-アミノ-5-ベンジルチオ-1, 2, 4-トリアゾールおよびベンゾトリアゾールから選択される窒素酸と銀との錯体または塩；サッカリン、5-クロロサリチルアルドキシム等の銀塩；およびメルカプチド類の銀塩。好ましい銀源はベヘン酸銀である。還元可能な銀源は好ましくは銀量として5g/m²以下である。さらに好ましくは0.3~3.0g/m²である。
- 20 【0138】このような感光材料中にはカブリ防止剤が含まれて良い。最も有効なカブリ防止剤は水銀イオンであった。感光材料中にカブリ防止剤として水銀化合物を使用することについては、例えば米国特許第3589903号に開示されている。しかし、水銀化合物は環境的に好ましくない。非水銀カブリ防止剤としては例えば米国特許第4546075号および同4452885号および日本特許公開第59-57234号に開示されているようなカブリ防止剤が好ましい。
- 30 【0139】特に好ましい非水銀カブリ防止剤は、米国特許第3874946号および同4756999号に開
- 40
- 50

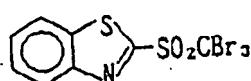
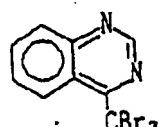
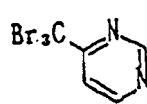
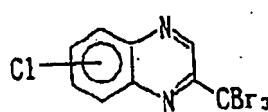
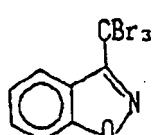
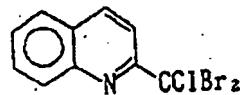
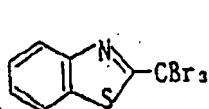
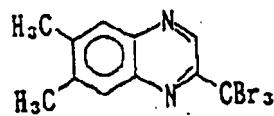
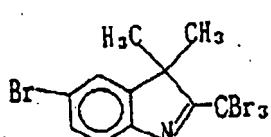
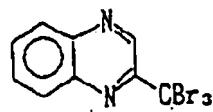
示されているような化合物、 $-C(X^1)(X^2)(X^3)$ （ここで X^1 および X^2 はハロゲン（例えば、F, Cl, BrまたはI）で X^3 は水素またはハロゲン）で表される1以上の置換基を備えたヘテロ環状化合物である*



*。好適なカブリ防止剤の例としては次のものがある。

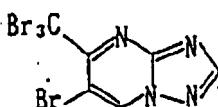
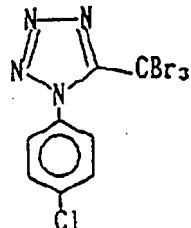
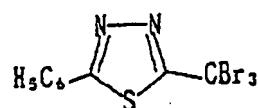
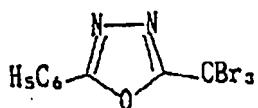
【0140】

【化29】



【0141】

【化30】



【0142】更により好適なカブリ防止剤は米国特許第5028523号および英国特許出願第92221383.4号、同9300147.7号、同9311790.1号に開示されている。

【0143】本発明の熱現像感光材料には、例えば特開昭63-159841号、同60-140335号、同63-231437号、同63-259651号、同63-304242号、同63-15245号、米国特許第4639414号、同4740455号、同4741966号、同4751175号、同4835096号に記載された増感色素が使用できる。

【0144】本発明に使用される有用な増感色素は例えばRESEARCH DISCLOSURE Item 17643IV-A項(1978年12月p.23)、同Item 1831X項(1978年8月p.437)に記載もしくは引用された文献に記載されている。

【0145】特に各種スキャナー光源の分光特性に適した分光感度を有する増感色素を有利に選択することができる。

【0146】例えば

A) アルゴンレーザー光源に対しては、特開昭60-162247号、特開平2-48653号、米国特許第2,161,331号、西独特許第936,071号、特願平3-189532号記載のシングルメロシアニン類、B) ヘリウム-ネオンレーザー光源に対しては、特開昭50-62425号、同54-18726号、同59-102229号に示された三核シアニン色素類、特願平6-103272号に示されたメロシアニン類、C) LED光源および赤色半導体レーザーに対しては特公昭48-42172号、同51-9609号、同55-39818号へ特開昭62-284343号、特開平2-105135号に記載されたチアカルボシアニン類、D) 赤外半導体レーザー光源に対しては特開昭59-191032号、特開昭60-80841号に記載さ

れたトリカルボシアニン類、特開昭59-192242号、特開平3-67242号の式(IIIa)、式(IIIb)に記載された4-キノリン核を含有するジカルボシアニン類などが有利に選択される。

【0147】これらの増感色素は単独に用いてもよいが、それらの組合せを用いてもよく、増感色素の組合せは特に、強色増感の目的でしばしば用いられる。増感色素とともに、それ自身分光増感作用をもたない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない物質であって、強色増感を示す物質を乳剤中に含んでもよい。

【0148】本発明の熱現像感光材料の露光は、Arレーザー(488nm)、He-Neレーザー(633nm)、赤色半導体レーザー(670nm)、赤外半導体レーザー(780nm、830nm)などが好ましい。

【0149】本発明の熱現像感光材料にはハレーション防止層として、染料を含有する層を設けることができる。Arレーザー、He-Neレーザー、赤色半導体レーザー用には400nm~750nmの範囲で、露光波長に少なくとも0.3以上、好ましくは0.8以上の吸収となるように染料を添加する。赤外半導体レーザー用には750nm~1500nmの範囲で、露光波長に少なくとも0.3以上、好ましくは0.8以上の吸収となるように染料を添加する。染料は1種でも数種を組み合わせても良い。

【0150】染料は感光層と同じ側の支持体に近い染料層あるいは、感光層と反対側の染料層に添加する事ができる。

【0151】本発明には現像を抑制あるいは促進させ現像を制御するため、分光増感効率を向上させるため、現像前後の保存性を向上させるためなどにメルカプト化合物、ジスルフィド化合物、チオノ化合物を含有させることができる。

【0152】本発明にメルカプト化合物を使用する場合、いかなる構造のものでもよいが、Ar-SM、Ar

-S-S-A_rで表されるものが好ましい。式中、Mは水素原子またはアルカリ金属原子であり、A_rは1個以上の窒素、イオウ、酸素、セレンイウムまたはテルリウム原子を有する芳香環または縮合芳香環である。好ましくは、複素芳香環はベンズイミダゾール、ナフトイミダゾール、ベンゾチアゾール、ナフトチアゾール、ベンゾオキサゾール、ナフトオキサゾール、ベンゾセレナゾール、ベンゾテルゾール、イミダゾール、オキサゾール、ピラゾール、トリアゾール、チアジアゾール、テトラゾール、トリアジン、ピリミジン、ピリダジン、ピラジン、ピリジン、プリン、キノリンまたはキナゾリノンである。この複素芳香環は、例えば、ハロゲン（例えば、BrおよびCl）、ヒドロキシ、アミノ、カルボキシ、アルキル（例えば、1個以上の炭素原子、好ましくは1～4個の炭素原子を有するもの）およびアルコキシ（例えば、1個以上の炭素原子、好ましくは1～4個の炭素原子を有するもの）からなる置換基群から選択されるもの有してもよい。メルカプト置換複素芳香族化合物としては、2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプト-5-メチルベンズイミダゾール、6-エトキシ-2-メルカプトベンゾチアゾール、2, 2'-ジチオビス-2-メルカプトベンゾチアゾール、3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール、4, 5-ジフェニル-2-イミダゾールチオール、2-メルカプトイミダゾール、1-エチル-2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトキノリン、8-メルカプトプリン、2-メルカプト-4(3H)-キナゾリノン、7-トリフルオロメチル-4-キノリンチオール、2, 3, 5, 6-テトラクロロ-4-ピリジンチオール、4-アミノ-6-ヒドロキシ-2-メルカプトピリミジンモノヒドレート、2-アミノ-5-メルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール、3-アミノ-5-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール、4-ヒドロキシ-2-メルカプトピリミジン、2-メルカプトピリミジン、4, 6-ジアミノ-2-メルカプトピリミジン、2-メルカプト-4-メチルピリミジンヒドロクロリド、3-メルカプト-5-フェニル-1, 2, 4-トリアゾール、2-メルカプト-4-フェニルオキサゾールなどが挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。

【0153】これらのメルカプト化合物の添加量としては乳剤層中に銀1モル当たり0.001～1.0モルの範囲が好ましく、さらに好ましくは、銀の1モル当たり0.01～0.3モルの量である。

【0154】本発明における感光性ハロゲン化銀の形成方法は当業界ではよく知られており例えば、リサーチディスクロージャー1978年6月の第17029号、および米国特許第3700458号に記載されている方法を用いることができる。本発明で用いることのできる具体的な方法としては、調製された有機銀塩中にハロゲン含有化合物を添

加することにより有機銀塩の銀の一部を感光性ハロゲン化銀に変換する方法、ゼラチンあるいは他のポリマー溶液の中に銀供給化合物およびハロゲン供給化合物を添加することにより感光性ハロゲン化銀粒子を調製し有機銀塩と混合する方法を用いることができる。本発明において好ましくは後者の方法を用いることができる。感光性ハロゲン化銀の粒子サイズは、画像形成後の白濁を低く抑える目的のために小さいことが好ましく、具体的には0.20μm以下、より好ましくは0.01μm以上0.15μm以下、更に好ましくは0.02μm以上0.12μm以下がよい。ここでいう粒子サイズとは、ハロゲン化銀粒子が立方体あるいは八面体のいわゆる正常晶である場合にはハロゲン化銀粒子の稜の長さをいう。また、ハロゲン化銀粒子が平板状粒子である場合には主表面の投影面積と同面積の円像に換算したときの直径をいう。その他正常晶でない場合、例えば例球状粒子、棒状粒子等の場合には、ハロゲン化銀粒子の体積と同等な球を考えたときの直径をいう。

【0155】ハロゲン化銀粒子の形状としては立方体、八面体、平板状粒子、球状粒子、棒状粒子、ジャガイモ状粒子等を挙げることができるが、本発明においては特に立方体状粒子、平板状粒子が好ましい。平板状ハロゲン化銀粒子を用いる場合の平均アスペクト比は好ましくは100:1～2:1、より好ましくは50:1～3:1がよい。更に、ハロゲン化銀粒子のコーナーが丸まった粒子も好ましく用いることができる。感光性ハロゲン化銀粒子の外表面の面指数（ミラー指数）については特に制限はないが、分光増感色素が吸着した場合の分光増感効率が高い{100}面の占める割合が高いことが好ましい。その割合としては50%以上が好ましく、65%以上がより好ましく、80%以上が更に好ましい。ミラー指数{100}面の比率は増感色素の吸着における{111}面と{100}面との吸着依存性を利用したT.Tani; J.Imaging Sci., 29, 165(1985年)に記載の方法により求めることができる。感光性ハロゲン化銀のハロゲン組成としては特に制限はなく、一部前記したが、塩化銀、塩臭化銀、臭化銀、ヨウ臭化銀、ヨウ塩臭化銀、ヨウ化銀のいずれであってもよいが、本発明においては臭化銀、あるいはヨウ臭化銀を好ましく用いることができる。特に好ましくはヨウ臭化銀であり、ヨウ化銀含有率は0.1モル%以上40モル%以下が好ましく、0.1モル%以上20モル%以下がより好ましい。粒子内におけるハロゲン組成の分布は均一であってもよく、あるいは連続的に変化したものでもよいが、好ましい例として粒子内部のヨウ化銀含有率の高いヨウ臭化銀粒子を使用することができる。また、好ましくはコア/シェル構造を有するハロゲン化銀粒子を用いることができる。構造としては好ましくは2～5重構造、より好ましくは2～4重構造のコア/シェル粒子を用いることができる。

【0156】本発明の感光性ハロゲン化銀粒子は、ロジウム、レニウム、ルテニウム、オスミウム、イリジウム、コバルトまたは鉄から選ばれる金属の錯体を少なくとも一種含有することが好ましい。これら金属錯体は1種類でもよいし、同種金属および異種金属の錯体を二種以上併用してもよい。好ましい含有率は銀1モルに対し1nモルから10mモルの範囲が好ましく、10nモルから100μモルの範囲がより好ましい。具体的な金属錯体の構造としては特開平7-225449号等に記載された構造の金属錯体を用いることができる。コバルト、鉄の化合物については六シアノ金属錯体を好ましく用いることができる。具体例としては、フェリシアン酸イオン、フェロシアン酸イオン、ヘキサシアノコバルト酸イオンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。ハロゲン化銀中の金属錯体の含有相は均一でも、コア部に高濃度に含有させてもよく、あるいはシェル部に高濃度に含有させてもよく特に制限はない。

【0157】感光性ハロゲン化銀粒子はヌードル法、フロキュレーション法等、当業界で知られている方法の水洗により脱塩することができるが本発明においては脱塩してもしなくてもよい。

【0158】本発明における感光性ハロゲン化銀粒子は化学増感されていることが好ましい。好ましい化学増感法としては当業界でよく知られているように硫黄増感法、セレン増感法、テルル増感法を用いることができる。また金化合物や白金、パラジウム、イリジウム化合物等の貴金属増感法や還元増感法を用いることができる。硫黄増感法、セレン増感法、テルル増感法に好ましく用いられる化合物としては公知の化合物を用いることができるが、特開平7-128768号等に記載の化合物を使用することができる。テルル増感剤としては例えばジアシルテルリド類、ビス(オキシカルボニル)テルリド類、ビス(カルバモイル)テルリド類、ジアシルテルリド類、ビス(オキシカルボニル)ジテルリド類、ビス(カルバモイル)ジテルリド類、P=Te結合を有する化合物、テルロカルボン酸塩類、Te-オルガニルテルロカルボン酸エステル類、ジ(ポリ)テルリド類、テルリド類、テルロール類、テルロアセタール類、テルロスルホナート類、P=Te結合を有する化合物、含Teヘテロ環類、テルロカルボニル化合物、無機テルル化合物、コロイド状テルルなどを用いることができる。貴金属増感法に好ましく用いられる化合物としては例えば塩化金酸、カリウムクロロオーレート、カリウムオーリチオシアネート、硫酸金、金セレナイト、あるいは米国特許第2448060号、英国特許第618061号などに記載されている化合物を好ましく用いることができる。還元増感法の具体的な化合物としてはアスコルビン酸、二酸化チオ尿素の他に例えば、塩化第一スズ、アミノイミノメタンスルフィン酸、ヒドラジン誘導体、ボラン化合物、シラン化合物、ポリアミン化合物等を用いることができる。また、乳剤

のpHを7以上またはpAgを8.3以下に保持して熟成することにより還元増感することができる。また、粒子形成中に銀イオンのシングルアディション部分を導入することにより還元増感することができる。

【0159】本発明の感光性ハロゲン化銀の使用量としては有機銀塩1モルに対して感光性ハロゲン化銀0.01モル以上0.5モル以下が好ましく、0.02モル以上0.3モル以下がより好ましく、0.03モル以上0.25モル以下が特に好ましい。ハロゲン化銀乳剤層に有機銀塩を含有させる方が好ましい。ハロゲン化銀乳剤層に有機銀塩を含有させる場合において、別々に調製した感光性ハロゲン化銀と有機銀塩の混合方法および混合条件については、それぞれ調製終了したハロゲン化銀粒子と有機銀塩を高速攪拌機やボールミル、サンドミル、コロイドミル、振動ミル、ホモナイザー等で混合する方法や、あるいは有機銀塩の調製中のいずれかのタイミングで調製終了した感光性ハロゲン化銀を混合して有機銀塩を調製する方法等があるが、本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。

【0160】なお、本発明における感光材料1m²当たりの銀の塗布量はトータルで0.1~5gであることが好ましく、さらには0.3~3.0g程度である。

【0161】本発明における熱現像感光材料は、前述のとおり、支持体の一方の側に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤を含む感光性層を有し、他方の側にバック層(バックキング層)を有する、いわゆる片面感光材料であることが好ましい。

【0162】本発明において片面感光材料は、搬送性改良のためにマット剤を添加してもよい。マット剤は、一般に水に不溶性の有機または無機化合物の微粒子である。マット剤としては任意のものを使用でき、例えば米国特許第1939213号、同2701245号、同2322037号、同32626782号、同3539344号、同3767448号等の各明細書に記載の有機マット剤、同1260772号、同2192241号、同3257206号、同3370951号、同3523022号、同3769020号等の各明細書に記載の無機マット剤など当業界でよく知られたものを用いることができる。例えば具体的にはマット剤として用いることのできる有機化合物の例としては、水分散性ビニル重合体の例としてポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリロニトリル、アクリロニトリル-α-メチルスチレン共重合体、ポリスチレン、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体、ポリビニルアセテート、ポリエチレンカーボネート、ポリテトラフルオロエチレンなど、セルロース誘導体の例としてはメチルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートプロピオネートなど、澱粉誘導体の例としてカルボキシ澱粉、カルボキシニトロフェニル澱粉、尿素-ホルムアルデヒド-澱粉反応物など、公知の硬化剤で硬化したゼ

20
20
30
30
40
50

10
10
20
20
30
40
50

ラチンおよびコアセルベート硬化して微小カプセル中空粒体とした硬化ゼラチンなどを好ましく用いることができる。無機化合物の例としては二酸化ケイ素、二酸化チタン、二酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、公知の方法で減感した塩化銀、同じく臭化銀、ガラス、珪藻土などを好ましく用いることができる。上記のマット剤は必要に応じて異なる種類の物質を混合して用いることができる。マット剤の大きさ、形状に特に限定ではなく、任意の粒径のものを用いることができる。本発明の実施に際しては0.1μm～30μmの粒径のものを用いるのが好ましい。また、マット剤の粒径分布は狭くても広くてもよい。一方、マット剤は感光材料のヘイズ、表面光沢に大きく影響することから、マット剤作製時あるいは複数のマット剤の混合により、粒径、形状および粒径分布を必要に応じた状態にすることが好ましい。

【0163】本発明においてバック層のマット度としてはベック平滑度が250秒以下10秒以上が好ましく、さらに好ましくは180秒以下50秒以上である。

【0164】本発明において、マット剤は感光材料の最外表面層もしくは最外表面層として機能する層、あるいは外表面に近い層に含有されるのが好ましく、またいわゆる保護層として作用する層に含有されることが好ましい。

【0165】本発明においてバック層の好適なバインダーは透明または半透明で、一般に無色であり、天然ポリマー合成樹脂やポリマーおよびコポリマー、その他フィルムを形成する媒体、例えば：ゼラチン、アラビアゴム、ポリ(ビニルアルコール)、ヒドロキシエチルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ポリ(ビニルピロリドン)、カゼイン、デンプン、ポリ(アクリル酸)、ポリ(メチルメタクリル酸)、ポリ(塩化ビニル)、ポリ(メタクリル酸)、コポリ(スチレン-無水マレイン酸)、コポリ(スチレン-アクリロニトリル)、コポリ(スチレン-ブタジエン)、ポリ(ビニルアセタール)類[例えば、ポリ(ビニルホルマール)およびポリ(ビニルブチラール)]、ポリ(エステル)類、ポリ(ウレタン)類、フェノキシ樹脂、ポリ(塩化ビニリデン)、ポリ(エポキシド)類、ポリ(カーボネート)類、ポリ(ビニルアセテート)、セルロースエステル類、ポリ(アミド)類がある。バインダーは水または有機溶媒またはエマルションから被覆形成してもよい。

【0166】本発明においてバック層は、所望の波長範囲での最大吸収が0.3以上2以下であることが好ましく、さらに好ましくは0.5以上2以下の赤外吸収であり、かつ可視領域においての吸収が0.001以上0.5未満であることが好ましく、さらに好ましくは0.01以上0.3未満の光学濃度を有するハレーション防止層であることが好ましい。

【0167】本発明でハレーション防止染料を使用する場合、染料は所望の波長範囲での目的の吸収を有し、可視領域での吸収が十分少なく、上記バック層の好ましい吸光度スペクトルの形状が得られればいかなる化合物でもよい。例えば、特開平7-13295号、米国特許第5380635号記載の化合物、特開平2-68539号公報第13頁左下欄1行目から同第14頁左下欄9行目、同3-24539号公報第14頁左下欄から同第16頁右下欄記載の化合物が挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0168】米国特許第4460681号および同第4374921号に示されるような裏面抵抗性加熱層(backside resistive heating layer)を感光性熱現像写真画像系に使用することもできる。

【0169】本発明における感光材料は画像形成層の付着防止などの目的で表面保護層を設けることができる。本発明の表面保護層も水系塗布されることが好ましい。

【0170】本発明における保護層のバインダーとしては、よく知られている天然または合成樹脂、例えば、ゼラチン、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、ポリビニルクロリド、ポリビニルアセテート、セルロースアセテート、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリカーボネートなどから任意のものを選択することができる。当然ながら、コポリマーおよびターポリマーも含まれる。好ましいポリマーは、ポリビニルブチラール、ブチルエチルセルロース、メタクリレートコポリマー、無水マレイン酸エステルコポリマー、ポリスチレンおよびブタジエン-スチレンコポリマーである。必要に応じて、これらのポリマーを2種またはそれ以上組合せて使用することができる。

【0171】これらのバインダーは、水溶液、もしくは水分散物として用いるのが好ましい。

【0172】保護層には、ワックス、無機もしくは有機のマット剤(シリカ粒子、ポリメチルメタクリレート粒子など)を含むのが好ましい。好ましくは、マット剤はベック平滑度が500秒以上10000秒以下のマット度となるように添加される。

【0173】保護層には、先に挙げた還元剤、超硬調化剤、色調剤、カブリ防止剤、現像促進剤の一部または全てを含んでもよい。

【0174】本発明における乳剤層もしくは乳剤層の保護層には、米国特許第3,253,921号、同2,274,782号、同2,527,583号および同2,956,879号に記載されているような光吸収物質およびフィルター染料を含むことができる。また、例えば米国特許第3,282,699号に記載のように染料を媒染することができる。

【0175】本発明で用いられる支持体は、紙、合成紙、合成樹脂(例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン)をラミネートした紙、プラスチック

フィルム（例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリイミド、ナイロン、セルローストリーアセテート）、金属板（例えば、アルミニウム、アルミニウム合金、亜鉛、鉄、銅）、上記のような金属がラミネートあるいは蒸着された紙やプラスチックフィルム、シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体や熱処理したポリエチレンなどがある。ガラス転移点の高いものも好ましく、ポリエーテルエチルケトン、ポリスチレン、ポリスルフォン、ポリエーテルスルフォン、ポリアリレート等が使用できる。

【0176】特に好ましいのは、ポリカーボネートである。

【0177】ポリカーボネートフィルムは、一般に溶融押し出し法と呼ばれる方法（メルト法）、あるいは有機溶媒に溶解して流延する溶液法（ソルベント法）によって製膜できる。特に好ましいのは溶融押し出し法であり、寸法安定性がさらに向上する。

【0178】具体的には、加熱溶融して押し出し、冷却、固化させて製造する。ここで用いる押出形成機は、一軸押出形成機、二軸押出形成機のいずれでもよく、またベント付き、ベント無しのいずれでもよい。なお、押出機には二次凝集粒子を粉碎、除去あるいはゴミ、異物除去のために適当なメッシュフィルターを使用することが好ましい。

【0179】またここで押出条件は、特に制限はなく、様々な状況に応じて適宜選定すればよいが、好ましくは、ポリマー素材の融点～分解温度より50°C高い温度の範囲で選定し、T-ダイ等を用いて行う。

【0180】上記押出形成後、得られた予備成形体（原反シート）を冷却固化する。この際の冷媒は、気体、液体、金属ロール等各種のものを使用することができる。金属ロール等を用いる場合、エアナイフ、エアチャンバー、タッチロール、静電印荷等の方法によると厚みムラや波うち防止に効果的である。

【0181】冷却固化の温度は、通常は0°C～原反シートのガラス転移温度より30°C高い温度の範囲、好ましくはガラス転移温度より50°C低い温度～ガラス転移温度の範囲である。また冷却速度は200～3°C/秒の範囲で適宜選択する。このようにして得られる原反シートは厚さ100～5,000μmの範囲のものである。

【0182】次に冷却、固化した原反シートを一軸あるいは二軸に延伸する。二軸延伸の場合は縦方向および横方向に同時に延伸してもよいが、任意の順序で逐次延伸してもよい。また延伸は一段で行ってもよく、多段で行ってもよい。

【0183】ここで延伸方法としては、テンターによる方法、ロール間で延伸する方法、気体圧力を利用してバブリングによる方法、圧延による方法など様々であり、これらを適当に選定あるいは組み合わせて適用すればよい。延伸温度は、一般には原反シートのガラス転移温度

と融点の間で設定すればよい。

【0184】但し、逐次延伸あるいは多段延伸する場合には、一段目にガラス転移温度と冷却結晶化温度の範囲で後段にガラス転移温度と融点の範囲で行うことが好ましい。また延伸速度は、通常は $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^7$ %/分、好ましくは $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^7$ %/分である。

【0185】ここで面積延伸倍率は8倍以上、好ましくは10倍以上であり、8倍未満では透明かつ平滑性、吸温寸法安定性、熱寸法安定性、良好なフィルムを得ることが困難である。

【0186】上述のような条件で延伸して得られた延伸フィルムに、さらに高温時の寸法安定性、耐熱性、フィルム面内の強度バランス性の向上のために熱固定を行うことが好ましい。熱固定は、通常行われている方法で行うことができるが、この延伸フィルムを緊張状態、弛緩状態あるいは制限収縮状態の下で、このフィルムのガラス転移温度～融点、好ましくは使用環境上限温度～融点の範囲にて、0.5～1880秒間保持することによって行えばよい。なお、この熱固定は、上記範囲内で条件を変えて二回以上行うことも可能である。また、この熱固定はアルゴンガス、窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気下で行ってもよい。ここで熱収縮の小さいフィルムを得る上で、熱固定のいずれかの工程は制限収縮状態で行うことが好ましく、制限収縮の割合は、長手方向およびまたは幅方向で20%以下、好ましくは15%以下である。

【0187】さらに延伸、熱固定の条件をフィルムの複屈折率の絶対値 $|\Delta n|$ が 40×10^{-3} 以下となるように調整することにより、透明性などの物性の優れたフィルムとなり好ましい。

【0188】本発明の支持体上に、熱現像感光材料の種々の塗布層、例えば、ハロゲン化銀乳剤層、アンチハレーション層、中間層、バッキング層等を強固に接着させるには、従来から知られる下記の方法を用いて行うことができる。

【0189】(1) 薬品処理、機械的処理、コロナ放電処理、火炎処理、紫外線処理、高周波処理、グロー放電処理、活性プラズマ処理、レーザー処理、混酸処理、オゾン酸化処理、などの表面活性化処理をしたのち、直接塗布層を塗布して接着力を得る方法と、(2)一旦これらの表面処理をした後、あるいは表面処理なしで、下塗層を設けこの上に塗布層を塗布する方法との二法がある（例えば米国特許第2,698,241号、同2,764,520号、同2,864,755号、同3,462,335号、同3,475,193号、同3,463,421号、同3,501,301号、同3,460,944号、同3,674,531号、英國特許第788,365号、同804,005号、同891,469号、特公昭48-43122号、同51-446号）。

等)。

【0190】これらの表面処理は、いずれも、本来は疎水性であった支持体表面に多少共、極性基を作らせること、表面の架橋密度を増加させることなどによるものと思われ、その結果として下塗液中に含有される成分の極性基との親和力が増加すること、ないし接着表面の堅牢度が増加すること等が考えられる。

【0191】また、下塗層の構成としても種々の工夫が行われており、第1層として支持体によく接着する層(以下、下塗第1層と略す)を設け、その上に第2層として写真層とよく接着する親和性樹脂層(以下、下塗第2層と略す)を塗布する所謂重層法と、疎水性基と親和性基との両方を含有する樹脂層を一層のみ塗布する単層法がある。

【0192】(1)の表面処理のうち、コロナ放電処理は、最もよく知られている方法であり、従来公知のいずれの方法、例えば特公昭48-5043号、同47-51905号、特開昭47-28067号、同49-83767号、同51-41770号、同51-131576号等に開示された方法により達成することができる。放電周波数は50Hz～5000kHz、好ましくは5kHz～数100kHzが適当である。放電周波数が小さすぎると、安定な放電が得られずかつ被処理物にピンホールが生じ、好ましくない。また周波数が高すぎると、インピーダンスマッチングのための特別な装置が必要となり、装置の価格が大となり、好ましくない。被処理物の処理強度に関しては、通常のポリエステル、ポリオレフィン等のプラスチックフィルムの濡れ性改良のために、 $0.001\text{KV}\cdot\text{A}\cdot\text{分}/\text{m}^2 \sim 5\text{KV}\cdot\text{A}\cdot\text{分}/\text{m}^2$ 、好ましくは $0.01\text{KV}\cdot\text{A}\cdot\text{分}/\text{m}^2 \sim 1\text{KV}\cdot\text{A}\cdot\text{分}/\text{m}^2$ が適当である。電極と誘電体ロールのギャップクリアランスは0.5～2.5mm、好ましくは1.0～2.0mmが適当である。

【0193】多くの場合、もっとも効果的な表面処理であるグロー放電処理は、従来知られているいずれの方法、例えば特公昭35-7578号、同36-10336号、同45-22004号、同45-22005号、同45-24040号、同46-43480号、米国特許第3,057,792号、同3,057,795号、同3,179,482号、同3,288,638号、同3,309,299号、同3,424,735号、同3,462,335号、同3,475,307号、同3,761,299号、英国特許第997,093号、特開昭53-129262号等を用いることができる。

【0194】グロー放電処理条件は、一般に圧力は0.005～2.0Torr、好ましくは0.02～2Torrが適当である。圧力が低すぎると表面処理効果が低下し、また圧力が高すぎると過大電流が流れ、スパークがおこりやすく、危険もあるし、被処理物を破壊する恐れもある。放電は、真空タンク中で1対以上の空間を置いて配

10

20

30

40

50

置された金属板或いは金属棒間に高電圧を印加することにより生じる。この電圧は、雰囲気気体の組成、圧力により色々な値をとり得るものであるが、通常上記圧力範囲内では、500～5000Vの間で安定な定常グロー放電が起こる。接着性を向上せしめるのに特に好適な電圧範囲は、2000～4000Vである。

【0195】また、放電周波数として、従来技術にみられるように、直流から数1000MHz、好ましくは50Hz～20MHzが適当である。放電処理強度に関しては、所望の接着性能が得られることから $0.01\text{KV}\cdot\text{A}\cdot\text{分}/\text{m}^2 \sim 5\text{KV}\cdot\text{A}\cdot\text{分}/\text{m}^2$ 、好ましくは $0.15\text{KV}\cdot\text{A}\cdot\text{分}/\text{m}^2 \sim 1\text{KV}\cdot\text{A}\cdot\text{分}/\text{m}^2$ が適当である。

【0196】次に(2)の下塗法について述べると、これらの方法はいずれもよく研究されており、重層法における下塗第1層では、例えば塩化ビニル、塩化ビニリデン、ブタジエン、メタクリル酸、アクリル酸、イタコン酸、無水マレイン酸などの中から選ばれた单量体を出発原料とする共重合体を始めとして、ポリエチレンイミン、エポキシ樹脂、グラフト化ゼラチン、ニトロセルロース、など数多くのポリマーについて、下塗第2層では主としてゼラチンについてその特性が検討してきた。

【0197】単層法においては、多くの支持体を膨潤させ、親水性下塗ポリマーと界面混合させることによって良好な接着性を達成している場合が多い。

【0198】本発明に使用する親和性下塗ポリマーとしては、水溶性ポリマー、セルロースエステル、ラテックスポリマー、水溶性ポリエステルなどが例示される。水溶性ポリマーとしては、ゼラチン、ゼラチン誘導体、カゼイン、寒天、アルギン酸ソーダ、でんぶん、ポリビニールアルコール、ポリアクリル酸共重合体、無水マレイン酸共重合体などであり、セルロースエステルとしてはカルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロースなどである。ラテックスポリマーとしては塩化ビニル含有共重合体、塩化ビニリデン含有共重合体、アクリル酸エステル含有共重合体、酢酸ビニル含有共重合体、ブタジエン含有共重合体などである。この中でも最も好ましいのはゼラチンである。

【0199】本発明に使用される支持体を膨潤させる化合物として、レゾルシン、クロルレゾルシン、メチルレゾルシン、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、フェノール、o-クロルフェノール、p-クロルフェノール、ジクロルフェノール、トリクロルフェノール、モノクロル酢酸、ジクロル酢酸、トリフルオロ酢酸、抱水クロラールなどが挙げられる。

【0200】本発明の下塗層には種々のポリマー硬化剤を用いることができる。

【0201】ポリマー硬化剤としてはクロム塩(クロム明斑など)、アルデヒド類(ホルムアルデヒド、グルタルアルデヒドなど)、イソシアネート類、活性ハロゲン化合物(2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-s-

トリアジンなど)、エポクロルヒドリン樹脂などを挙げることができる。

【0202】本発明の下塗層にはSiO₂、TiO₂、マット剤のような無機物微粒子またはポリメチルメタクリレート共重合微粒子(1~10μm)をマット剤として含有させることができる。

【0203】これ以外にも、下塗液には、必要に応じて各種の添加剤を含有させることができる。例えば界面活性剤、帯電防止剤、アンチハレーション剤、着色用染料、顔料、塗布助剤、カブリ防止剤等である。本発明において、下塗第1層用の下塗液を使用する場合には、レゾルシン、抱水クロラール、クロロフェノールなどのようなエッティング剤を下塗液中に含有させる必要は全くなき。しかし所望により前記のようなエッティング剤を下塗中に含有させることは差し支えない。

【0204】本発明に係わる下塗液は、一般によく知られた塗布方法、例えばディップコート法、エアーナイフコート法、カーテンコート法、ローラーコート法、ワイヤーバーコード法、グラビアコート法、あるいは米国特許第2,681,294号明細書に記載のホッパーを使用するエクストルージョンコート法により塗布することができる。所望により、米国特許第2,761,791号、同3,508,947号、同2,941,898号、および同3,526,528号明細書、原崎勇次著、「コーティング工学」253頁(1973年、朝倉書店発行)などに記載された方法により2層以上の層を同時に塗布することができる。

【0205】このように下塗層を設けた支持体上に、有機銀塩およびハログン化銀を分散させた水性分散物と感光層(乳剤層)に含有させる超硬調化剤をはじめとする種々の化合物を添加した水性塗布液を調製し、この水性塗布液を塗布する。

【0206】塗布方法は下塗層と同様である。

【0207】通常、感光層上には後述のような表面保護層が設けられる。

【0208】感光層は保護層と同時塗布することができる。また別々に塗布してもよい。

【0209】このように塗布設層した後、加熱乾燥す*

〈下塗層〉

コアーシェル型塩化ビニリデン共重合体①	15 g
2,4-ジクロル-6-ヒドロキシ-s-トリアジン	0.25 g
ポリスチレン微粒子(平均粒径3μ)	0.05 g
化合物-M	0.20 g
コロイダルシリカ(スノーテックスZL:粒径70~100μm日産化学(株)製)	0.12 g
水を加えて	100 g

【0219】さらに、10重量%のKOHを加え、pH=6に調整した塗布液を乾燥温度180°C 2分間で、乾燥膜厚が0.9μmになるように塗布した。

【0220】(感光性ハロゲン化銀粒子Aの調製) 水950

*る。加熱乾燥は30~100°Cの温度で30秒~10分程度とする。

【0210】なお、還元剤は有機溶剤に溶解するなどして保護層に添加することも可能であるが、感光層に添加する方が好ましく、この場合の感光層用の水性塗布液には固体分散法による還元剤の水分散物を添加することが好ましい。

【0211】バッキング層(バック層)も塗設すればよい。

10 【0212】

【実施例】以下に実施例を挙げて、本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0213】実施例1

(支持体の作成) 厚み100μmのポリカーボネートフィルム(三菱ガス化学(株)製)の両面に、グロー放電処理を下記条件で実施した。

【0214】断面が直径2cm、長さ150cmの円柱状で冷媒流路となる中空部を持つ棒状電極を、10cm間隔に4本絶縁板状に固定した。この電極板を真空タンク内に固定し、この電極面から15cm離れ、電極面に正対するように2軸延伸フィルムを走行させ、2秒間の表面処理が行われるように速度をコントロールした。

【0215】フィルムが電極を通過する直前に、フィルムが直径50cmの温度コントロール付き加熱ロールに3/4周接触するように加熱ロールを配置し、さらに加熱ロールと電極ゾーンの間にフィルム面に熱電対温度計を接触させることによりフィルム面温度を115°Cにコントロールした。

【0216】真空槽内の圧力は0.2Torr、雰囲気気体内のH₂O分圧は75%で行った。放電周波数は30kHz、出力2500W、処理強度は0.5KV·A·分/m²で行った。放電処理後の支持体が巻き取られる前に表面温度が30°Cになるように、直径50cmの温度コントローラ付き冷却ロールに接触させ巻き取った。

【0217】次いで、下記組成の下塗層を両面に塗布した。

【0218】

0.0ml中にイナートゼラチン7.5gおよび臭化カリウム10mgを溶解して温度35°C、pHを3.0に合わせた後、硝酸銀74gを含む水溶液370mlと(96/4)のモル比の臭化カリウムと沃化カリウムを含む水溶
--

液をpAg 7.7に保ちながらコントロールドダブルジエット法で10分間かけて添加した。この時に硝酸銀添加開始と同時に5分間かけてヘキサシアノ鉄(III)酸塩とヘキサクロロイリジウム(III)錯塩と 1×10^{-5} モル/Agモル添加する。その後4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザイデン0.3gを添加しNaOHでpHを5に調整して平均粒子サイズ0.06μm、投影直径面積の変動係数8%、[100]面比率87%の立方体沃臭化銀粒子を得た。この乳剤にゼラチン凝集剤を用いて凝集沈降させ脱塩処理後フェノキシエタノール0.1gを加え、pH 5.9、pAg 7.5に調整した。

【0221】(有機脂肪酸銀を含む感光性乳剤Aの調製) 水300ml中にベヘン酸10.6gを入れ90℃に加熱溶解し、充分攪拌した状態で1Nの水酸化ナトリウム31.1mlを添加し、そのままの状態で1時間放置した。その後30℃に冷却し、1Nのリン酸7.0mlを添加して充分攪拌した状態でN-ブロモコハク酸イミド*

ポリビニルアルコール

水

硼酸

染料S-1

6.0g

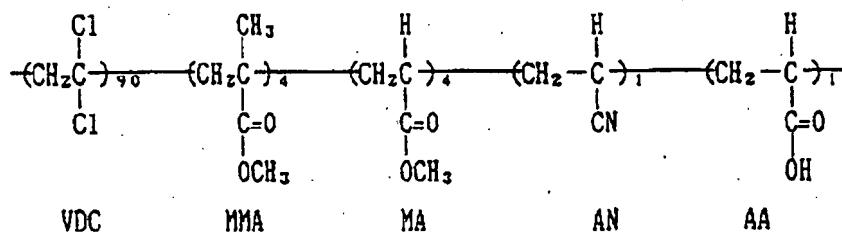
100ml

0.2g

0.05g

【0224】上記において用いた化合物は以下に示すとおりである。

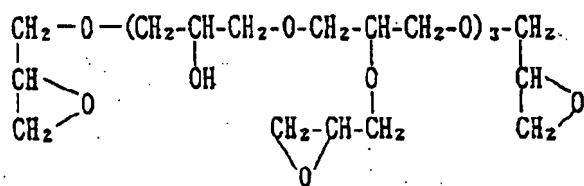
コア-シェル型塩化ビニリデン共重合体①



* 【0225】

※ 【化31】

化合物-M



【0226】

【化32】

* 0.13gを添加した。その後、あらかじめ調製したハロゲン化銀粒子Aをベヘン酸に対して銀量として10モル%となるように40℃に加熱した状態で攪拌しながら添加した。さらに1N硝酸銀水溶液25mlを2分間かけて連続添加し、そのまま攪拌した状態で1時間放置した。

【0222】この水系分散物をろ過し、過剰な塩類を除いた。得られた湿った分散物にポリビニルブチラールの水性分散物Butvar Dispersion F Pをベヘン酸銀1g当たりポリビニルブチラールが5gになるように加え、超音波分散機によって、再分散を行った。なお、ポリビニルブチラールの水性分散物中における粒子サイズは平均粒子サイズで0.3μmであった。

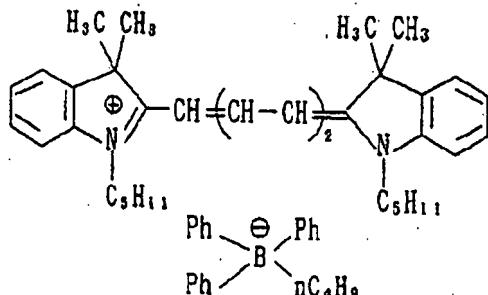
【0223】(塗布サンプルの作成)

バック面側の塗布

以下の組成の水系塗布液をポリビニルアルコールが5g/m²になるように塗布した。

89

染料S-1



【0227】感光層と表面保護層とを同時重層塗布した。

* 感光層：以下の組成の液（水性塗布液）を塗布銀量が
1. 5 g/m²になるように塗布した。

【0228】感光層面側塗布

* 【0229】

感光性乳剤A 73 g

増感色素-1 (0. 05%メタノール溶液)	2 ml
カブリ防止剤-1 (0. 01%メタノール溶液)	3 ml
カブリ防止剤-2 (1. 5%メタノール溶液)	8 ml
カブリ防止剤-3 (2. 4%DMF溶液)	5 ml
フタラジンと現像剤-1の混合水分散物（固体分28wt%）	10 g
ヒドラジン誘導体H-1 (1%メタノール溶液)	2 ml

【0230】フタラジンと現像剤-1の混合水分散物は、次のようにして作成した。

※ズをメディアとしたサンドミル分散機で分散した。分散物の平均粒子径は0. 3 μmであった。

【0231】フタラジン5. 0 gと現像剤-1 : 18 gに、分散剤としてデモールSN-B（花王（株）の商品名）を4. 6 gを加え、水72 mlを加えて、ガラスビー※

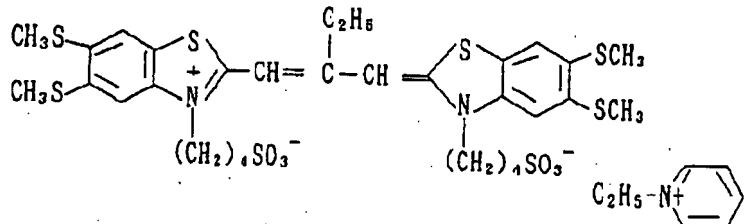
【0232】表面保護層：以下の組成の液を湿潤厚さ100 μmになるように塗布した。

水190 ml	
シリカ（平均粒子サイズ3. 0 μm）	0. 2 g
ポリビニルアルコール	8. 0 g
4-メチルフタル酸	0. 72 g
テトラクロロフタル酸	0. 8 g
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	2. 0 g

【0233】上記において用いた化合物は以下に示すと
おりである。 ★【0234】

★【化33】

増感色素-1

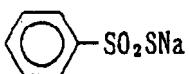


【0235】

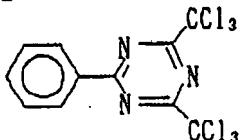
【化34】

90

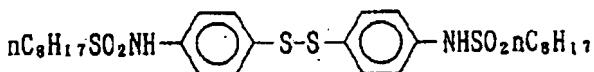
カブリ防止剤-1



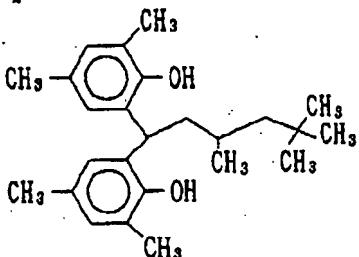
カブリ防止剤-2



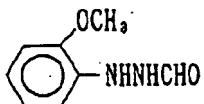
カブリ防止剤-3



現像剤-1



ヒドラジン誘導体H-1



【0236】このようにして塗布設層したのち、60℃ 30分で2分間乾燥し、熱現像感光材料を得た。

【0237】(センシトメトリー) 上記で作成した熱現像感光材料を633nmにピークを持つ干渉フィルターを介入し、発光時間 10^{-3} 秒のキセノンフラッシュ光で露光した。その後ヒートドラムを用いて110°C 20秒熱現像処理した。その結果、最高濃度(Dmax)が3.8、また特性曲線で濃度0.1と1.5の点を結ぶ直線の傾きを脚のきれをあらわす階調(γ)が14.2の超硬調画像が得られた。バック層の染料は、熱現像処理後にハロゲンランプを1.5秒間照射して消色した。

【0238】(寸法安定性の評価) 熱現像前後での寸法変化を測定した結果、MD方向で0.005%収縮し、TD方向では0.008%伸張した。目標の0.01%をクリアした極めて良好な寸法安定性を示した。

【0239】上記において、ポリカーボネート支持体の代りに、 $100\mu m$ ポリエチレンテレフタレート支持体

を用いた場合は、それぞれMD方向0.10%収縮し、TD方向0.06%伸張であった。

【0240】このように、水性分散物を用いることによって、もともと熱に対する寸法安定性のよいポリカーボネートの使用が可能になり、きわめて良好な寸法安定性の熱現像感光材料得られる。

【0241】ポリエチレンテレフタレートを使用した場合は、有機溶媒を用いた場合に比べて寸法安定性にさほど変化はないが、水性分散物を用いることによって生産性が良化する。

40 【0242】実施例2

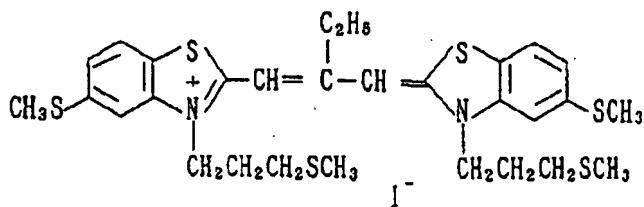
実施例1の増感色素-1の代りに、下記の増感色素-2～4を用いた以外は、実施例1と同様に行った。

【0243】実施例1と同様に、高い D_{max} を硬調性を有し、かつ寸法安定性に秀れていた。

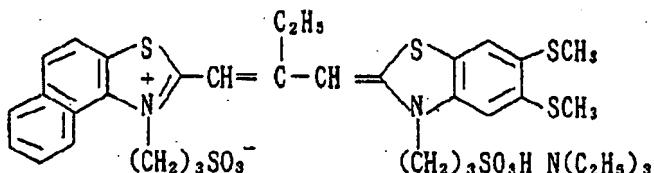
[0 2 4 4]

【化35】

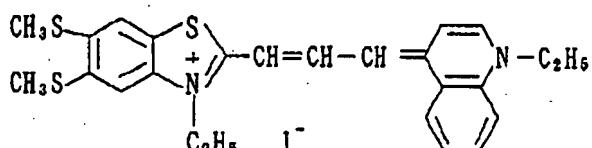
増感色素-2



増感色素-3



増感色素-4



【0245】実施例3

*を用いた。

実施例1の表面保護層とバック層の代りに次の組成の層*

【0246】

表面保護層

EVALF ((株)クラレの商品名、ポリビニルアルコールと ポリエチレンコポリマー)	8 g
H ₂ O	90 ml
n-ブロパノール	100 ml
シリカ(平均粒子サイズ3.0 μm)	0.2 g
4-メチルフタル酸	0.72 g
テトラクロロフタル酸	0.8 g

【0247】

バック層

EVALF	6.0 g
H ₂ O	50 ml
n-ブロパノール	50 ml
染料S-1(実施例1)	0.05 g

【0248】実施例1と同様に高いDmaxと超硬調性能が得られた。熱現像前後の寸法変化も極めて小さかつた。

【0249】実施例4

実施例1における超硬調化剤I-58(ヒドラジン誘導※

(ポリビニルブチラールの水性分散物の調製)

次の混合物を60℃に加熱して、ホモジナイザーで10分間攪拌した。

ポリビニルブチラール 600 g

ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 50 g

※体H-1)の代りに、I-65、I-75、I-57、I-48、I-27、I-21、およびI-16を用いた。実施例1と同様に良好な結果を得た。

【0250】実施例5

95

リシノール酸ブチル

H₂O

【0251】さらに、水を100ml添加して、20分攪拌したのち、さらに水を1.0l加えて、10分間攪拌した。平均粒子サイズが0.5μmの分散物を得た。

【0252】(感光材料の作成と評価) 実施例1のButvar Dispersion FPの代りに、上記水性分散物を用いて、その他は実施例1と同様に行った。実施例1と同様の結果を得た。

【0253】実施例6

実施例1のButvar Dispersion FPの代りに、アデカボンタイターHUX-350を用いて、その他は実施例1と同様に行った。実施例1と同様に硬調画像を得た。寸度安定性も良好であり、実施例1と同様の結果を得た。

【0254】実施例7

実施例1でフタラジンと現像剤-1の混合水分散物10gを用いる代りに、フタラジン(5%メチルエチルケトン溶液)10mlと現像剤-1(10%メチルエチルケトン溶液)18mlを添加した。しかしながら、攪拌中に、感光乳剤が凝集し、沈降してしまった。

【0255】そこで、感光層には添加せず、保護層に単位面積当たり実施例1と等しくなるように、上記のフタラジンと現像剤-1のメチルエチルケトン溶液を添加して塗布サンプルを作成した。

【0256】実施例1と同様にセンシトメトリー評価を

96

30g

200ml

行った結果、最高濃度が3.3、階調(γ)が12.5の硬調画像を得た。また、寸度安定性は実施例1と同様であった。

【0257】実施例8

実施例1のButvar Dispersion FPの代りに、JSR #1500(日本合成ゴム(株))を固形分で同じ量になるように用いて、その他は実施例1と同様に行った。その結果、実施例1と同様に良好な結果を得た。

【0258】実施例9

実施例8のJSR #1500の代りに、JSR #1500とJSR 0051とを固形分比で40/60(重量比)にて混合して、その他は実施例8と同様に行った。その結果、実施例8と同様に良好な結果を得た。また、画像層の物理的強度が強く、傷がつきにくい特徴を有していた。

【0259】実施例10

実施例1のButvar Dispersion FPの代りに、アクリルゴムNipol AR31(日本ゼオン(株))を用いて、その他は実施例1と同様に行った。その結果、実施例1と同様に良好な結果を得た。

【0260】

【発明の効果】本発明によれば、寸法安定性を改良することができる。また、生産性が向上する。

10

20